



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

LAURA MARCELA GUIFFO CARDONA

**ESTUDO DA CINÉTICA E ENTALPIA DE REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO  
TÉRMICA DA CANA-ENERGIA *SACCHARUM SPONTANEUM* LINNAEUS**

CAMPINAS  
2015

LAURA MARCELA GUIFFO CARDONA

**ESTUDO DA CINÉTICA E ENTALPIA DE REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO  
TÉRMICA DA CANA-ENERGIA *SACCHARUM SPONTANEUM* LINNAEUS**

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de  
Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos  
para a obtenção do título de Mestra em Engenharia  
Química.

*Orientadora:* PROFA. DRA. KATIA TANNOUS

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA  
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA LAURA MARCELA  
GUIFFO CARDONA E ORIENTADA PELA PROFESSORA DRA.  
KATIA TANNOUS

CAMPINAS

2015

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

G942e Guiffo Cardona, Laura Marcela, 1990-  
Estudo da cinética e entalpia de reação de decomposição térmica da cana-  
energia *Saccharum spontaneum* Linnaeus / Laura Marcela Guiffo Cardona. –  
Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Katia Tannous.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade  
de Engenharia Química.

1. Cinética. 2. Energia. 3. Entalpia. 4. Modelagem matemática. I. Tannous,  
Katia, 1962-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia  
Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Study of the reaction kinetics and enthalpy of the thermal  
decomposition of energy cane *Saccharum spontaneum* Linnaeus

**Palavras-chave em inglês:**

Kinetics

Energy

Enthalpy

Mathematical modeling

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Título:** Mestra em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Katia Tannous [Orientador]

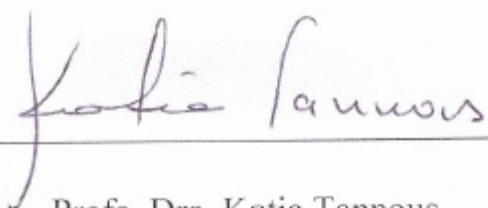
Caio Glauco Sanchez

Félix Eliecer Fonseca Felfli

**Data de defesa:** 16-10-2015

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida pela aluna Laura Marcela Guiffo Cardona e aprovada em 16 de outubro de 2015 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Profa. Dra. Katia Tannous



---

Prof. Dr. Caio Glaucio Sanchez



---

Prof. Dr. Félix Eliecer Fonseca Felfli



## **AGRADECIMENTOS**

À Professora Kátia Tannous pela orientação e dedicação de tempo para o desenvolvimento desta pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo suporte financeiro.

Aos Professores Antônio Carlos Luz Lisbôa e Caio Glauco Sánchez que gentilmente cederam seus laboratórios para realizar as análises térmicas.

Aos colegas de laboratório, especialmente à Melina, Janainna, Henrique e Yesid pela colaboração e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colaboradores do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) pelos serviços e atenção prestada.

A minha família especialmente ao meu pai e irmãos, pelo apoio, motivação, amor e por sempre acreditar em mim.

Ao Sebastian pelo apoio, paciência, ajuda e amor que me brinda todos os dias.

A Diana pela amizade incondicional e por sempre acreditar em mim.

A Joice, Gu, Jana, Ine, Gabriel, David, Faber, Pilar, Lina, Eduardo e Marcelo por fazer mais divertidos e mais bonitos meus dias no Brasil.

A Deus por tudo

## RESUMO

Este trabalho tem por objetivo avaliar a cinética de secagem e de reação da cana-energia *Saccharum spontaneum* Linnaeus, bem com a entalpia da reação do processo de pirólise. A pesquisa foi dividida em duas etapas. Na primeira etapa, estudou-se a secagem isotérmica da cana-energia como um pré-tratamento do material. Os experimentos de secagem foram conduzidos em estufa de convecção forçada utilizando quatro temperaturas (30 °C, 60 °C, 90 °C e 103 °C) e amostras de cana cortadas na forma cilíndrica (0,01m de diâmetro e 0,05m de comprimento). Parâmetros semi-teóricos foram determinados a fim de descrever a perda de umidade com a temperatura mediante sete modelos, sendo estes: Lewis, Logarítmico, Page, Henderson e Pabis, dois termos, dois termos exponenciais e aproximação da difusão. Os parâmetros da Lei de Arrhenius (energia de ativação e o fator pré-exponencial) foram determinados utilizando dois métodos: três modelos semiteóricos (Lewis, Henderson e Pabis, e Logarítmico) e um modelo teórico (2º Lei de Fick). Os valores obtidos por estes métodos foram: 41,52 kJ/mol – 42,14 kJ/mol e 39,9 kJ/mol para a energia de ativação, e 440,72 - 465,59 s<sup>-1</sup> e 2,14×10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>/s para o fator pré-exponencial, respectivamente. As energias de ativação obtidas com os dois métodos apresentaram pouca diferença (6,5 %) o que significa que estes podem ser aplicados para determinação dos parâmetros cinéticos com confiabilidade. Na segunda etapa, analisou-se a cinética de reação de decomposição da biomassa aplicando a técnica analítica de termogravimetria (TG) para taxas de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min, e três diâmetros de partículas (138,2µm, 246,4µm, 501,6µm) usando nitrogênio como gás inerte. O ajuste dos parâmetros cinéticos foi realizado pelo método de reações paralelas e independentes considerando quatro componentes na cana-energia (açúcares, hemicelulose, celulose e lignina). As energias de ativação encontradas foram entre: 98,0 kJ/mol – 104,0 kJ/mol para os açúcares, 102,0 kJ/mol – 117,6 kJ/mol para hemicelulose, 193,0 kJ/mol – 219,0 kJ/mol para celulose e 50,0 kJ/mol – 67,0 kJ/mol para a lignina. Finalmente foi estudada a entalpia da reação de pirólise através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) para a condição de 246,4µm e taxas de aquecimento 10°C/min e 20°C/min. A entalpia foi determinada mediante a integração numérica da curva obtida pela diferença entre o fluxo de calor experimental obtido pelo DSC e o fluxo de calor teórico de aquecimento para temperatura entre 25 – 150°C e 150 – 580°C para as taxas de aquecimento 10 °C/min e 20 °C/min. A entalpia obtida para o estado de vaporização foi de -23,08 kJ/kg e -59,06, e a de reação de decomposição foi de 1108,39 kJ/kg e 1117,16 kJ/kg, respectivamente.

**Palavras-chaves:** Cinética, Energia, Entalpia, Modelagem matemática

## ABSTRACT

This work aims to assess the drying kinetics and reactions of the energy cane *Saccharum spontaneum* Linnaeus, as well as the reaction enthalpy in the best kinetic conditions. This research was divided in two stages. In the first stage was studied the isothermal drying of the energy cane as a pretreatment of the material. The drying experiments were conducted on an forced air oven using four temperatures (30 °C, 60 °C, 90 °C e 103 °C) and samples of cane cylindrically shaped (diameter 0.01m and length 0.05m). There were determined semi-theoretical parameters to describe the moisture loss curves; seven models were used: Lewis, logarithmic, Page, Henderson and Pabis, two terms, two exponential terms and diffusion approach. The parameters of the Arrhenius law (activation energy and pre-exponential factor) were determined using two methods: Three semi-theoretical models (Lewis, Henderson e Pabis, and Logarithmic) and one theoretical model (2° Lei de Fick). The values found applying these methods were: 41.52 kJ/mol – 42.14 kJ/mol and 39.9 kJ/mol for activation energy;  $440.72\text{ s}^{-1}$  –  $465.59\text{ s}^{-1}$  and  $2.14 \times 10^{-3}\text{ m}^2/\text{s}$  for pre- exponential factor, respectively. The activation energies obtained with both methods showed a small difference (6.5%), this means that those methods could be used in order to determine the kinetic parameters with a significant accuracy. In the second stage was analyzed the kinetics of the volatilization reaction of the biomass using thermogravimetry (TG) analytical technique for heating rates of 5 °C/min, 10 °C/min, and 15 °C/min, and three particle diameters (138.2 µm, 246.4 µm, 501.6 µm) using nitrogen as an inert atmosphere. The adjustment of the kinetic parameters was done with the independent parallel reactions method considering four components of energy-cane (sugars, hemicellulose, cellulose, and lignin). The activation energies were found between: 98.0 kJ/mol – 104.0 kJ/mol for sugars, 102.0 kJ/mol – 117.6 kJ/mol for hemicellulose, 193.0 kJ/mol – 219.0 kJ/mol for cellulose, and 52.0 kJ/mol – 67.0 kJ/mol for lignin. Finally, the reaction enthalpy of pyrolysis was determined by differential scanning calorimetry (DSC) for 246.4 µm and heating rates of 10 °C/min and 20 °C/min. The enthalpies were performed through numerical integration of the curve obtained by the difference between the heat flow obtained by the technique DSC and the heat flow of theoretical heating for temperatures between 25°C – 150°C and 150°C – 580 °C. The enthalpies obtained in the vaporization process and in the decomposition reaction concerning to 10°C/min and 20°C/min were: -23.08kJ/kg – -59.06 kJ/kg, and 1108.39 kJ/kg – 1117.16 kJ/kg, respectively.

**Keywords:** Kinetics, energy, enthalpy, mathematical modeling

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	Fator pré-exponencial	$[s^{-1}]$
$A_{amostra}$	Amplitude da curva de DSC da amostra em relação com a linha base (Equação 3.27)	$[mW]$
$A_{ref}$	Amplitude da curva de referência em relação com a linha base (Equação 3.27)	$[mW]$
$b, c, d$	Parâmetros dos modelos cinéticos (semi-teóricos) de secagem	$[-]$
$C$	Teor de carbono	$[\%]$
$c_p$	Calor específico	$[kJ/kg\ ^\circ C]$
$c_{p, as}$	Calor específico da referência	$[kJ/kg\ ^\circ C]$
$c_{p, bio}$	Calor específico da biomassa	$[kJ/kg\ ^\circ C]$
$c_{p, re}$	Calor específico do carvão	$[kJ/kg\ ^\circ C]$
$D_0$	Coefficiente de difusividade a uma temperatura infinita	$[m^2/s]$
$D_{eff}$	Difusividade efetiva	$[m^2/s]$
$d_{cil}$	Diâmetro do cilindro	$[cm]$
$d_{pe}$	Diâmetro de abertura da peneira	$[\mu m]$
$\bar{d}_p$	Diâmetro médio de Sauter	$[\mu m]$
$\bar{d}p_i$	Diâmetro médio aritmético entre duas peneiras consecutivas	$[\mu m]$
$E$	Energia de ativação	$[kJ/mol]$
$E_a$	Equivalente em agua do calorímetro	$[MJ/^\circ C]$
$e_1$	Correção para o poder calorífico do fio de ignição	$[MJ]$
$e_2$	Correção para o calor de formação de acido nítrico	$[MJ]$
$f(\alpha)$	Função $\alpha$ de n-ésima ordem para o mecanismo de reação.	
$h$	Espaçamento dos intervalos (Equação 3.28)	$[^\circ C]$
$H$	Entalpia de reação	$[kJ/kg]$
$H_i$	Teor de hidrogênio	$[\%]$
$H_N$	Entalpia de reação para cada intervalo	$[kJ/kg]$
$k$	Constante de velocidade com a temperatura	$[1/s]$
$k, k_0, k_b$	Parâmetros dos modelos cinéticos de secagem	$[1/s]$
$L$	Comprimento da amostra no formato cilíndrico	$[m]$
$m$	Porcentagem de perda de massa	$[\%]$

$M$	Massa da amostra no tempo ou temperatura	[g]
$m_{AB}$	Massa do ácido benzoico padrão	[kg]
$m_{bc}$	Massa inicial da biomassa e do cadinho	[g]
$m_{bp}$	Massa inicial da biomassa inicial e da placa de Petri	[g]
$m_{bsp}$	Massa final da biomassa seca e da placa de Petri	[g]
$m_{bsv}$	Massa final da biomassa sem voláteis e do cadinho	[g]
$m_c$	Massa do cadinho	[g]
$m_e$	Massa da amostra no equilíbrio	[g]
$m_f$	Massa final da amostra	[g]
$m_{mer}$	Massa do mercúrio	[g]
$m_p$	Massa do penetrômetro	[g]
$m_{pla}$	Massa da placa de Petri	[g]
$m_{re}$	Massa residual da decomposição da biomassa	[g]
$m_{ref}$	Massa da amostra padrão (safira) usado como referência para a determinação do calor específico	[g]
$m_{T1}$	Massa na temperatura menor da faixa escolhida	[g]
$m_{T2}$	Massa na temperatura maior da faixa escolhida	[g]
$MR$	Razão de umidade – <i>moisture ratio</i>	[–]
$MR_{exp}$	Valor experimental da razão de umidade	[–]
$MR_{exp.m}$	Valor médio experimental da razão de umidade	[–]
$MR_{teo}$	Valor teórico da razão de umidade calculado para cada modelo cinético (semi-teórico)	[–]
$MR_{teo.m}$	Valor médio teórico da razão de umidade calculado para cada modelo cinético (semi-teórico)	[–]
$m_T$	Massa da amostra remanescente à cada temperatura T para a determinação da conversão	[g]
$m_0$	Massa inicial da amostra	[g]
$N$	Número de dados	[–]
$n$	Parâmetro de Page do modelo cinético de secagem	[–]
$O$	Teor de oxigênio	[%]
$PCI$	Poder calorífico inferior	[kJ/kg]
$PCS$	Poder calorífico superior	[MJ/kg]

$PCS_{AB}$	Poder calorífico do ácido benzoico padrão	[MJ]
$P_1$	Pressão de enchimento da amostra, 19,5psig	[psig]
$P_2$	Pressão após a abertura da válvula de expansão da bomba	[psig]
$Q_1$	Calor correspondente a $T_1$ (Equação 3.29)	[kJ/kg s]
$Q_2$	Calor correspondente a $T_2$ (Equação 3.29)	[kJ/kg s]
$Q_a$	Fluxo de calor de aquecimento total	[kJ/s]
$Q_{bio,a}$	Fluxo de calor de aquecimento da biomassa	[kJ/s]
$Q_{re,a}$	Fluxo de calor de aquecimento do produto residual	[kJ/s]
$Q_r$	Fluxo de calor de reação	[kJ/s]
$Q_{DSC}$	Fluxo de calor obtido experimentalmente	[kJ/s]
$r$	Coefficiente de correlação	[–]
$r_p$	Raio da partícula	[m]
$R$	Constante universal dos gases ideais	[atm L/mol K]
$RMSE$	Raiz do erro médio quadrático – <i>root mean square error</i>	[–]
$s$	Desvio padrão	[Variável]
$t$	Tempo	[s]
$T$	Temperatura	[°C]
$T_1$	A menor temperatura do intervalo (Equação 3.28)	[°C]
$T_2$	A maior temperatura do intervalo (Equação 3.28)	[°C]
$V_c$	Volume da célula da amostra	[m <sup>3</sup> ]
$V_e$	Volume da câmara de expansão	[m <sup>3</sup> ]
$V_{mer}$	Volume do mercúrio	[m <sup>3</sup> ]
$V_p$	Volume do penetrômetro	[m <sup>3</sup> ]
$V_s$	Volume do sólido	[m <sup>3</sup> ]
$W$	Teor de umidade	[%]
$X(T)$	Conversão em relação a cada temperatura	[–]
$x_e$	Fração de extrativos	[–]
$x_c$	Fração de celulose	[–]
$x_h$	Fração de hemicelulose	[–]
$x_l$	Fração de lignina	[–]
$x_i$	Fração mássica de sólido retido entre duas peneiras consecutivas	[–]

$\bar{y}$	Média aritmética entre dados experimentais	[Variável]
$y_i$	Dado experimental	[Variável]
$y_l$	Dado experimental	[Variável]
$y_2$	Dado teórico	[Variável]
$Z$	Comprimento do cilindro	[m]

### ***Letras Gregas***

$\alpha$	Massa adimensional	[–]
$\alpha_e$	Massa adimensional dos extrativos	[–]
$\alpha_c$	Massa adimensional da celulose	[–]
$\alpha_h$	Massa adimensional da hemicelulose	[–]
$\alpha_l$	Massa adimensional da lignina	[–]
$B$	Raiz da função de Bessel	[–]
$\rho_s$	Massa específica real	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_p$	Massa específica aparente	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\theta$	Ângulo do cilindro	[–]

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Curva de secagem característica para um material poroso ( <i>adaptado de Jankowsky e Santos, 2004</i> ) .....	23
Figura 2.2 Processo de secagem para as partículas cilíndricas porosas .....	24
Figura 2.3 Processo de decomposição das partículas de biomassa em atmosfera inerte ( <i>adaptado de Rueda-Ordoñez e Tannous, 2014</i> ).....	30
Figura 2.4 Mecanismo de volatilização dos principais componentes da biomassa.....	31
Figura 2.5 Calor específico dos principais componentes da biomassa, de madeiras e de biomassas herbáceas em função da temperatura <sup>[1]</sup> .....	36
Figura 2.6 Calor específico do resíduo sólido final após o processo de pirólise.....	36
Figura 2.7 TG/DSC para madeira de álamo ( <i>Adaptado de Chen et al., 2014</i> ).....	41
Figura 3.1 Plantação de cana-energia <i>Saccharum spontaneum</i> Linnaeus localizado.....	42
Figura 3.2 Cana-energia da espécie <i>Saccharum Spontaneum</i> Linnaeus .....	43
Figura 3.3 Esquema da metodologia experimental e análise de resultados.....	44
Figura 3.4 Esquema da metodologia experimental aplicada para as curvas de secagem.....	45
Figura 3.5 Esquema da determinação das curvas cinéticas de secagem .....	47
Figura 3.6 Diâmetros médios de Sauter da cana-energia .....	51
Figura 3.7 Curvas termogravimétricas das linhas bases para o porta-amostra de alumina ( <i>Adaptado de Baroni, 2015</i> ) .....	61
Figura 3.8 Curvas termogravimétricas das linhas bases para o porta-amostra de alumina para as duas técnicas analisadas .....	62
Figura 3.9 Método de cálculo do calor específico de bagaço de cana de açúcar <i>Saccharum officinarum</i> Linnaeus ( <i>adaptado de Matos, 2011</i> ) .....	65
Figura 3.10 Etapas de transferência de calor no processo de secagem e pirólise.....	66
Figura 3.11 Cadinho e tampa de alumina normalmente aplicados nos testes de TG/DSC .....	66
Figura 3.12 Regra trapezoidal para cálculo de áreas abaixo das curvas ( <i>adaptado de Tischer, 2003</i> ).....	69
Figura 3.13 Esquema de cálculo da entalpia de reação .....	71
Figura 4.1 Razão de umidade em relação ao tempo da cana <i>Saccharum spontaneum</i> Linnaeus a diferentes temperaturas .....	74
Figura 4.2 Razão de umidade MR em função do tempo teórico e experimental da Cana-Energia.....	76



Figura 4.3 Distribuição granulométrica para o diâmetro médio de 138,2 $\mu\text{m}$ .....	82
Figura 4.4 Distribuição granulométrica para o diâmetro médio de 246,4 $\mu\text{m}$ .....	82
Figura 4.5 Distribuição granulométrica para o diâmetro médio de 501,6 $\mu\text{m}$ .....	83
Figura 4.6 Massa normalizada e DTG em função da temperatura para diferentes tamanhos de partícula da amostra (a) 138,2 $\mu\text{m}$ , (b) 246,4 $\mu\text{m}$ (b) e (c) 501,6 $\mu\text{m}$ .....	89
Figura 4.7 Massa normalizada em função da temperatura para as taxas de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (a), 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (b) e 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (c), da amostra.....	92
Figura 4.8 Massa normalizada em função do tempo para os tamanhos de partícula de (a) 138,2 $\mu\text{m}$ , (b) 246,4 $\mu\text{m}$ e (c) 501,6 $\mu\text{m}$ .....	94
Figura 4.9 Taxa de conversão em função da temperatura para o tamanho de partícula de 138,2 $\mu\text{m}$ .....	96
Figura 4.10 Taxa de conversão em função da temperatura para o tamanho de partícula de 246,4 $\mu\text{m}$ .....	97
Figura 4.11 Taxa de conversão em função da temperatura para o tamanho de partícula de 501,6 $\mu\text{m}$ .....	98
Figura 4.12 Massa normalizada em função da temperatura para a cana-energia usando duas técnicas de termogravimetria.....	102
Figura 4.13 DTG em função de temperatura para a cana-energia para as duas técnicas de termogravimetria .....	102
Figura 4.14 Curva de fluxo de calor experimental o tamanho de partícula de 246,4 $\mu\text{m}$ .....	104
Figura 4.15 Fluxo de calor e derivada da massa remanescente em função de temperatura para a taxa de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e diâmetro de partícula de 246,4 $\mu\text{m}$ .....	105
Figura 4.16 Fluxo de calor e derivada da massa remanescente em função de temperatura para a taxa de aquecimento 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e diâmetro de partícula de 246,4 $\mu\text{m}$ .....	105
Figura 4.17 Curva de fluxo de calor de aquecimento da cana energia entre 25 $^{\circ}\text{C}$ a 150 $^{\circ}\text{C}$ para duas taxas de aquecimento .....	106
Figura 4.18 Curva de fluxo de calor de aquecimento na etapa de decomposição térmica (150-600 $^{\circ}\text{C}$ ) para duas taxas de aquecimento .....	107
Figura 4.19 Curva de fluxo de calor da vaporização da água da cana-energia para duas taxas de aquecimento .....	108
Figura 4.20 Curva de fluxo de calor de reação para duas taxas de aquecimento .....	108
Figura 4.21 Comparativo entre as curvas de fluxo de calor e DSC para a taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para o diâmetro de partícula de 246,4 $\mu\text{m}$ .....	109

Figura 4.22 Entalpia de vaporização da água intrínseca do material .....	110
Figura 4.23 Entalpia do processo de decomposição térmica da cana-energia.....	110
Figura B.1 Curvas das linhas base para o porta-amostra de alumina para o equipamento TG/DSC.....	127
Figura B.2 Curva de fluxo de calor para a safira sintética em função da temperatura.....	128
Figura B.3 Curva de fluxo de calor para a safira sintética em função da temperatura (repetição).....	128
Figura B.4 Fluxo de calor, TG e DTG em função da temperatura para a cana-energia, usando taxa de aquecimento 10 °C/min para o tamanho de partícula de 246,4 µm .....	130
Figura B.5 Fluxo de calor, TG e DTG em função da temperatura para a cana-energia, usando taxa de aquecimento 20 °C/min para o tamanho de partícula de 246,4 µm .....	131

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Modelos semi-teóricos propostos para representar a cinética de secagem (SOUZA <i>et al.</i> , 2015).....	27
Tabela 2.2 Aplicações do modelo de reações paralelas independentes ao bagaço de cana-de-açúcar.....	34
Tabela 2.3 Calor específico das biomassas e dos resíduos carbonosos respectivo após o processo de pirólise .....	37
Tabela 3.1 Condições experimentais aplicados às análises termogravimétricas.....	60
Tabela 4.1 Coeficiente de correlação e raiz do erro quadrático médio para cada um dos modelos cinéticos aplicados na secagem da Cana-Energia <i>in natura</i> .....	78
Tabela 4.2 Parâmetro $k$ dos modelos semi-teóricos, fator pré-exponencial e energia de ativação para a cana-energia.....	79
Tabela 4.3 Difusividade efetiva para cada temperatura de secagem.....	80
Tabela 4.4 Resultados obtidos da caracterização da cana <i>Saccharum spontaneum</i> Linnaeus .	81
Tabela 4.5 Análise elementar da cana <i>Saccharum spontaneum</i> L. para o diâmetro de partícula de 246,4 $\mu\text{m}$ .....	84
Tabela 4.6 Análise imediata da cana <i>Saccharum spontaneum</i> L. para os diferentes .....	86
Tabela 4.7. Porcentagem de perda de massa para cada faixa de temperatura estudada .....	87
Tabela 4.8 Temperaturas de pico das reações dos principais componentes da biomassa .....	90
Tabela 4.9. Parâmetros cinéticos para a cana energia <i>Saccharum spontaneum</i> Linnaeus para os diferentes diâmetros médios de partícula.....	99
Tabela 4.10 Comparativo de resultados de entalpia de reação de pirólise .....	112
Tabela B.1 Resultados de calor específico da cana <i>Saccharum spontaneum</i> Linnaeus .....	129

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	5
RESUMO .....	6
ABSTRACT .....	7
LISTA DE SÍMBOLOS .....	8
LISTA DE FIGURAS .....	12
LISTA DE TABELAS .....	15
SUMÁRIO.....	16
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	20
1.1 Introdução e justificativa da pesquisa .....	20
1.2 Objetivos.....	20
1.2.1 Objetivo geral .....	20
1.2.2 Objetivos específicos.....	21
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	22
2.1 Biomassa.....	22
2.2 Secagem de biomassa .....	23
2.2.1 Aplicações de cinéticas de secagem .....	27
2.3 Pirólise .....	28
2.4 Cinética de reação de volatilização da biomassa .....	29
2.4.1 Lei de Arrhenius para a análise cinética de biomassas.....	30
2.4.2 Mecanismo de reações paralelas independentes.....	31
2.4.3 Aplicações do método de reações paralelas independentes.....	33
2.5 Calor específico da biomassa e do resíduo sólido final .....	35
2.6 Entalpia de reação da pirólise .....	38
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS .....	42
3.1 Matéria-prima .....	42

3.2	Procedimento experimental adotado.....	43
3.2.1	Metodologia aplicada para a secagem da cana-energia <i>Saccharum spontaneum</i> Linnaeus .....	43
3.2.2	Ajuste de parâmetros dos modelos cinéticos de secagem .....	46
3.2.3	Energia de ativação a partir da difusividade efetiva do material.....	48
3.3	Caracterização da cana-energia <i>Saccharum spontaneum</i> Linnaeus.....	49
3.3.1	Determinação do teor de umidade .....	49
3.3.2	Processo de moagem .....	50
3.3.3	Classificação granulométrica e diâmetro médio das partículas.....	50
3.3.4	Massa específica real .....	52
3.3.5	Massa específica aparente .....	53
3.3.6	Composição elementar CHN-O.....	54
3.3.7	Poder calorífico superior e inferior.....	55
3.3.8	Análise imediata .....	57
3.4	Análise da decomposição térmica e modelagem cinética de reação.....	59
3.4.1	Análise de decomposição térmica através da termogravimetria .....	59
3.4.2	Comparativo na decomposição térmica através da TG e TG/DSC .....	61
3.4.3	Modelagem cinética da decomposição da cana-energia.....	62
3.5	Determinação do calor específico .....	64
3.6	Determinação da entalpia de vaporização e de reação.....	66
3.6.1	Equações do cálculo da entalpia.....	66
3.6.2	Método de integração numérica .....	68
3.7	Parâmetros estatísticos .....	72
3.7.1	Desvio Padrão .....	72
3.7.2	Erro relativo absoluto .....	72
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....		73
4.1	Cinética de secagem da cana <i>Saccharum spontaneum</i> Linnaeus .....	73

4.1.1	Curvas isotérmicas de secagem .....	73
4.1.2	Aplicação dos modelos semi-teóricos na cinética de secagem isotérmica.....	74
4.1.3	Cálculo do erro de ajuste de modelos semi-teóricos .....	78
4.1.4	Determinação da energia de ativação e fator pré-exponencial a partir dos modelos semi-teóricos .....	79
4.1.5	Determinação da energia de ativação e fator pré-exponencial utilizando a 2ª Lei de Fick	80
4.2	Caracterização física, química e térmica .....	81
4.2.1	Determinação do teor de umidade da biomassa <i>in natura</i> .....	81
4.2.2	Determinação da análise granulométrica e diâmetro médio das partículas.....	81
4.2.3	Determinação da massa específica real e aparente .....	83
4.2.4	Determinação da análise elementar .....	83
4.2.5	Determinação do poder calorífico superior e inferior .....	84
4.2.6	Determinação da análise imediata .....	85
4.3	Análise de decomposição térmica e cinética das reações de volatilização.....	86
4.3.1	Efeito das taxas de aquecimento.....	86
4.3.2	Efeito do diâmetro da partícula na cinética das reações de volatilização.....	90
4.3.3	Efeito do tempo de reação sobre a decomposição térmica da biomassa .....	93
4.3.4	Obtenção dos parâmetros cinéticos .....	95
4.4	Comparativo na decomposição térmica através da TG e TG/DSC.....	101
4.5	Determinação do calor específico .....	103
4.6	Determinação da entalpia de vaporização e das reações de decomposição.....	103
4.6.1	Análise do fluxo de calor experimental, $Q_{DSC}$ .....	103
4.6.2	Análise do fluxo de calor de aquecimento.....	106
4.6.3	Análise do fluxo de calor de vaporização e de reação.....	107
4.6.4	Comparativo entre o fluxo de calor experimental (DSC) e os calculados do fluxo de calor de reação .....	109

4.6.5 Resultados de entalpia de vaporização e de reação de decomposição .....	109
CONCLUSÕES .....	113
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	116
APÊNDICE A .....	124
APÊNDICE B .....	127
APÊNDICE B.1 Linhas de base do porta-amostra de alumina no equipamento TG/DSC ....	127
APÊNDICE B.2 Curvas de fluxo de calor para a safira sintética – equipamento TG/DSC...	128
APÊNDICE B.3 Cálculo do calor específico obtido do equipamento TG/DSC .....	129
APÊNDICE B.4 Curvas de TG, DTG e DSC obtidas no equipamento TG/DSC .....	130

## **CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

### **1.1 Introdução e justificativa da pesquisa**

Nas últimas décadas, o setor açucareiro brasileiro transformou-se de indústria alimentícia para indústria de produção de biocombustíveis, baseando-se principalmente na produção de etanol. Existem diferentes cenários visando o desenvolvimento de novas estratégias e processos de conversão da cana-de-açúcar, como por exemplo, a produção de etanol de segunda geração e o processo de produção de bio-óleo.

Além das mudanças da indústria açucareira, surgiu um interesse mundial em desenvolver novas fontes de combustíveis, que permitam a diminuição da emissão de gases de efeito estufa.

Dentro das opções de produção de combustíveis a partir de biomassa, encontra-se a pirólise, que é um processo de termoconversão que produz um bio-óleo, uma fração sólida que pode ser usada como carvão, e uma corrente gasosa que pode ser usada como gases combustíveis.

Existe uma necessidade de associar o fenômeno de transferência de calor com a cinética das reações visando obter modelos, que permitam descrever este processo de termoconversão. Portanto, estudos relacionados podem apresentar um avanço científico no desenvolvimento de projeto de reatores para pirólise.

Este trabalho de pesquisa está relacionado ao projeto “Cana Energia: Influência dos teores de celulose, hemicelulose e lignina na Cana Energia em seus coprodutos (carvão vegetal e bio-óleo) combustíveis provenientes de pirólise”, aprovado pela CNPq em 2013, focalizando no estudo de cinética de secagem, cinética de reação de pirólise e entalpia de reação da cana energia.

### **1.2 Objetivos**

#### **1.2.1 Objetivo geral**

Este trabalho de pesquisa tem como objetivo estudar a cinética de secagem e das reações de pirólise da cana-energia da espécie *Saccharum spontaneum* Linnaeus, bem como estudar o



fenômeno de calor de reação (entalpia) visando a aplicação nos modelos de transferência de massa e calor em processos de pirólise.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a cana-energia da espécie *Saccharum spontaneum* Linnaeus *in natura* em termos de granulometria, massa específica real e aparente, poder calorífico superior e inferior, análise elementar e análise imediata.
- Estudar a cinética de secagem da biomassa a diferentes temperaturas a fim de determinar a energia de ativação e o fator pré-exponencial utilizando a lei de Arrhenius.
- Estudar a cinética de pirólise da biomassa usando análise termogravimétrica (TG) e através do modelo de reações paralelas independentes, determinar a energia de ativação, o fator pré-exponencial e a ordem de reação característicos do material.
- Determinar a entalpia de reação usando a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

## 2 - REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Biomassa

A biomassa tem origem em resíduos sólidos urbanos, animais, vegetais, industriais e florestais, abrangendo sua utilização para a geração de fontes alternativas de energia (Cortez *et al.*, 2008). Especificamente, a biomassa lignocelulósica (ex.: a fibra de coco, palha de cana-de-açúcar, bagaço de cana) possui a energia solar armazenada em ligações químicas, as quais geralmente estão compostas por nitrogênio, hidrogênio, oxigênio e carbono (SAXENA, ADHIKARI e GOYAL, 2009). A quantidade de energia que produz a biomassa é dependente da quantidade de energia que a planta recebe e pode armazenar como carboidratos. As plantas usam 0,1 % da radiação solar para fazer a fotossíntese.

Por meio da clorofila, com os carbonetos do gás carbônico e a água, produzem-se os carboidratos que contêm a energia solar, nas ligações químicas. Os combustíveis provenientes da biomassa lignocelulósica são atrativos, já que as emissões de dióxido de carbono e de dióxido de enxofre são menores do que os combustíveis convencionais. A necessidade de produzir combustíveis e obter energia a partir de biomassa são, principalmente, para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, além de encontrar um uso para os diferentes resíduos vegetais (BABU e CHAURASIA, 2004).

A biomassa lignocelulósica é composta por diferentes substâncias orgânicas que são termicamente instáveis (JALAN e SRIVASTAVA, 1999) classificada principalmente em extrativos, hemicelulose, celulose e lignina com proporções que são afetadas pela natureza e origem da biomassa.

A matéria inorgânica determinada como cinzas, também faz parte da composição química das biomassas, com um teor menor que 1% em madeiras, até 15 % em biomassas herbáceas e mais de 25% em alguns resíduos agrícolas como a casca de arroz. O potássio, sódio, sílica, fósforo, cálcio e manganês são os principais constituintes inorgânicos, mas também apresentam cloro em biomassas herbáceas (DI BLASI, 2008).

A cana-de-açúcar é uma biomassa herbácea que possui alta eficiência na conversão da energia solar em açúcar e fibras (BRUNINI, 2008), faz parte do gênero *Saccharum* Linnaeus, dentro da qual se encontram as espécies *Saccharum spontaneum*, *Saccharum officinarum*, e *Saccharum robustum*.

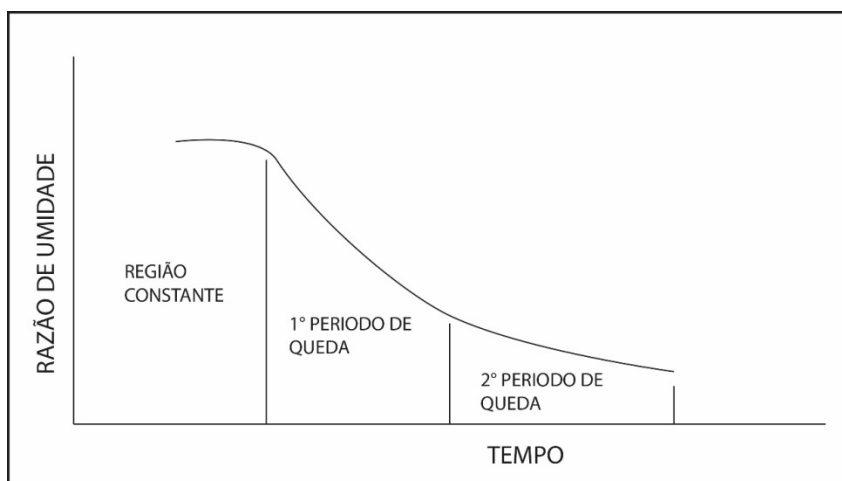
## 2.2 Secagem de biomassa

Para realizar o processo de pirólise é necessário eliminar a umidade característica do material para não afetar as condições finais dos produtos. Esta eliminação de umidade pode-se desenvolver diretamente no reator, deixando o material um tempo adicional a uma temperatura fixa, ou numa etapa anterior usando um equipamento exclusivo para a secagem.

As principais vantagens de realizar a secagem previamente ao processo de pirólise são a eliminação da umidade que pode contaminar o bio-óleo e o aumento do poder calorífico inferior (PCI), além que permite um armazenamento do material por períodos maiores de tempo, evitando a proliferação de fungos. Para desenvolver e aperfeiçoar o processo de secagem é indispensável calcular os parâmetros da cinética de secagem associados a cada material, permitindo obter a base dos cálculos para realizar o projeto de equipamentos e aperfeiçoamento deste tipo de operação.

A secagem de um material poroso é constituída por três etapas principais como é exposto na Figura 2.1. A primeira etapa, relacionando a razão de umidade no tempo, é uma região constante. Isto é devido à absorção do calor latente sobre a superfície sólida onde a umidade livre do material movimenta-se pelas forças capilares até a superfície da partícula, sendo dependente da permeabilidade do material. Se a temperatura de equilíbrio entre a superfície e o meio permanece em equilíbrio, o fluxo de calor do meio e a superfície sólida são iguais (JANKOWSKY e SANTOS, 2004).

Figura 2.1 Curva de secagem característica para um material poroso (*adaptado de Jankowsky e Santos, 2004*)

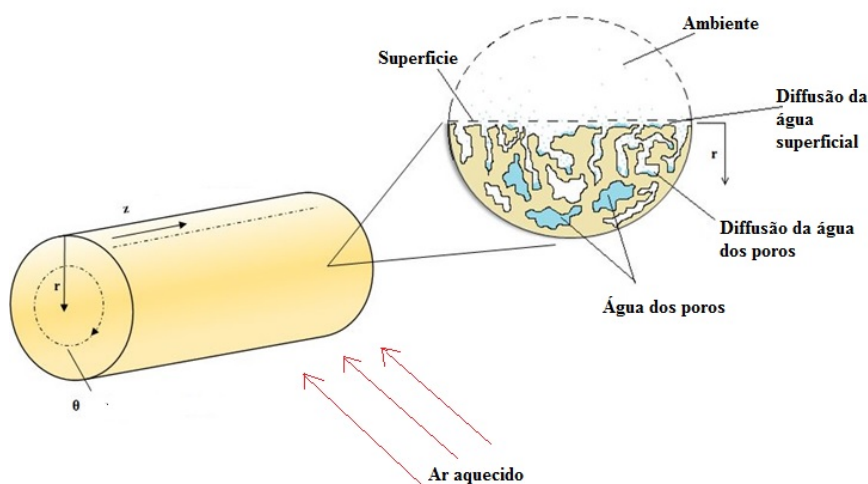


Uma vez atingida a umidade de saturação, começa o primeiro período de queda de umidade, que pode-se explicar pela secagem superficial da amostra (TREYBAL, 1988), o que quer dizer que a água higroscópica do material começa-se evaporar mediante a difusão da água através dos poros do material.

No segundo período de queda, como o teor da umidade é decrescente no processo de secagem, a rapidez do movimento interno é igualmente decrescente, aumentando a resistência interna na eliminação da água até atingir a umidade de equilíbrio (JANKOWSKY e SANTOS, 2004).

O fenômeno de difusão da secagem da cana energia, em uma geometria cilíndrica como é apresentado na Figura 2.2, inclui o processo de difusão da água superficial, difusão molecular, difusão através dos poros do material e difusão do vapor da água no ar dos poros (SENADEERA *et al.*, 2003)

Figura 2.2 Processo de secagem para as partículas cilíndricas porosas



Diferentes abordagens são encontradas na literatura para descrever os fenômenos de transporte que acontecem num processo de secagem. Por exemplo, encontra-se na transferência de massa a 2ª Lei de Fick baseado na teoria difusional como é apresentada na Equação 2.1:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = D_{\text{eff}} \nabla^2 m \quad (2.1)$$

sendo,

$m$  a massa da amostra, [g]

$t$  o tempo, [s]

$D_{\text{eff}}$  a difusividade efetiva, [m<sup>2</sup>/s]

$\nabla^2 m$  Somatório das derivadas parciais em diferentes coordenadas

Para coordenadas cilíndricas da cana-energia, a 2° lei de Fick pode-se apresentar como na Equação 2.2.

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -D_{\text{eff}} \left( \frac{\partial^2 m}{\partial r_p^2} + \frac{1}{r_p} \frac{\partial m}{\partial r_p} + \frac{\partial^2 m}{\partial z^2} + \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial^2 m}{\partial \theta^2} \right) \quad (2.2)$$

sendo,  $z$  referente ao comprimento do cilindro [m],  $r_p$  ao raio do cilindro em [m] e  $\theta$  o ângulo do cilindro.

A 2° Lei de Fick possui soluções analíticas simples, considerando a umidade inicial uniforme, as variações da massa de água somente na coordenada radial (processo unidimensional), encolhimento do material e resistência térmica inicial desprezível, pois a água remanescente nos poros ainda não atingiu a superfície do sólido (SENADEERA *et al.*, 2003). A expressão que representa tais considerações para a Lei de Fick é exibida na Equação 2.3.

$$MR = \frac{m - m_e}{m_0 - m_e} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_n^2} \exp \left[ -\frac{\beta_n^2 D_{\text{eff}} t}{r_p^2} \right] \quad (2.3)$$

sendo,

$m$  é a massa da amostra, [g]

$m_e$  a massa da amostra no equilíbrio, [g]

$m_0$  a massa inicial da amostra, [g]

$\beta$  a raiz da função de Bessel, [-]

$t$  o tempo, [s]

Fazendo tais considerações, a solução analítica da Equação 2.3, utilizando o primeiro termo da serie de expansão da solução da função de Bessel, torna-se a Equação 2.4 para uma geometria cilíndrica infinita representativa, a qual é dependente da difusividade efetiva assumida constante.

$$MR = \frac{4}{\beta^2} \exp \left[ \frac{-\beta^2 D_{eff}}{r_p^2} t \right] \quad (2.4)$$

A difusividade efetiva representa a secagem como um fenômeno difusional geral, devido à complexidade em analisar outros fenômenos separadamente como a difusão líquida através dos poros, difusão molecular ou fluxo de Knudsen (SENADEERA *et al.*, 2003).

Embora a teoria clássica do fenômeno de transferência de massa possa ser aplicada para descrever a secagem, foram estabelecidos modelos semi-teóricos, que são simplificações como é o caso do modelo de Henderson e Pabis, que foi o primeiro termo da série representando a solução da 2ª Lei de Fick (DOYMAZ, 2005).

Para estabelecer melhores condições do processo de secagem devem-se encontrar os parâmetros cinéticos. Para isso podem-se aplicar modelos semi-teóricos, como aqueles apresentados na Tabela 2.1 (GOMEZ-DE LA CRUZ *et al.*, 2014).

Adicionalmente, para encontrar os parâmetros de energia de ativação e fator pré-exponencial, se dispõe dos valores da difusividade efetiva, a qual é altamente influenciada pela temperatura, portanto usando a Equação 2.5 do tipo Arrhenius e com a respectiva linearização é possível calcular estes parâmetros, como sugeriram Senadeera *et al.*, (2003), Akgun e Doymaz (2005), Gomez-de la Cruz *et al.* (2014).

$$D_{eff} = D_0 \exp \left[ \frac{-E}{RT} \right] \quad (2.5)$$

sendo,

$D_{eff}$  a difusividade efetiva, [m<sup>2</sup>/s]

$D_0$  o coeficiente de difusividade a uma temperatura infinita, [m<sup>2</sup>/s]

$E$  a energia de ativação, [kJ/mol]

$R$  a constante universal dos gases ideais, [kJ/mol K]

$T$  a temperatura, [K]

Tabela 2.1 Modelos semi-teóricos propostos para representar a cinética de secagem (SOUZA *et al.*, 2015)

Modelo cinético	Fórmula	Parâmetros	Referência
<b>Lewis</b>	$MR = \exp(-kt)$	$k$	Lewis (1921)
<b>Page</b>	$MR = \exp(-kt^n)$	$k, n$	Page (1949)
<b>Henderson e Pabis</b>	$MR = a \exp(-kt)$	$a, k$	Henderson e Pabis (1961)
<b>Modelo exponencial de dois termos</b>	$MR = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-kat)$	$a, k$	Sharaf-Eldeen (1979)
<b>Modelo de dois termos</b>	$MR = a \exp(-k_0t) + c \exp(-k_bt)$	$a, c, k_0, k_b$	Noomhorn e Verma (1986)
<b>Aproximação da difusão</b>	$MR = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-kbt)$	$a, k, b$	Yildiz <i>et al</i> (2001)
<b>Logarítmico</b>	$MR = a \exp(-kt) + c$	$a, k, c$	Akgun e Doymaz (2005)

$t$  = tempo, [s]

$k, k_0, k_b$  = constante de secagem, [1/s]

$a, b, c, n$  = constantes adimensionais, [-]

### 2.2.1 Aplicações de cinéticas de secagem

Senadeera *et al.* (2003) estudaram a cinética de secagem de resíduos vegetais, batata, feijão e ervilhas, dos quais foram modelados para diferentes geometrias (cilíndrica, paralelepípedo, e esférica respectivamente), usando temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C. Para representar as curvas de secagem, usaram-se os modelos semi-teóricos de Lewis (1921) e de Page (1949), obtendo maior acurácia com o modelo de Page. A energia de ativação encontrada neste estudo foi de 14,34 kJ/mol, 39,41 kJ/mol e 42,35 kJ/mol para cada resíduo, respectivamente.

Akgun e Doymaz (2005) estudaram a cinética de secagem para o resíduo de azeitonas (composto pela polpa e caroço) em camada fina de 0,8 cm de espessura ou 250±0,2 g, à temperaturas de 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C, 100 °C e 110 °C. Para representar as curvas de secagem, utilizaram os modelos semi-teóricos de Lewis (1921), Page (1949), Page com modificações (1973), Henderson e Pabis (1961), Logarítmico (2005), Wang e Singh

(1978) e aproximação da difusão (2001) apresentados na Tabela 2.1. Todos os modelos representaram satisfatoriamente as curvas com coeficientes de determinação  $R^2$  maiores do que 0,97. A energia de ativação representativa da secagem do resíduo de azeitona foi de 17,97 kJ/mol.

Nadhari *et al.* (2014) Estudaram a cinética de secagem do tronco da palma de óleo usando secagem natural e comparando com a secagem em estufa de 25 °C. Para descrever as curvas de secagem, usaram os modelos semi-teóricos de Midilli e Kucuk com modificações (2014), Henderson e Pabis (1961), Logarítmico (2005), Lewis (1921), Page (1949), Wang e Singh (1978) e, Midilli e Kucuk (2003). Os coeficientes de determinação  $R^2$  obtidos foram maiores que 0,91, representando adequadamente os dados experimentais.

## 2.3 Pirólise

A pirólise consiste na decomposição térmica de materiais orgânicos em ausência total ou parcial de um agente oxidante. Os produtos obtidos através da pirólise são:

- Líquidos pirolenhosos (mistura heterogênea de solução aquosa ácida e material oleoso insolúvel de cor escura)
- Gases não condensáveis
- Carvão vegetal

Segundo Branca e Di Blasi (2003), a composição da fração líquida é altamente dependente das condições de operação do tratamento térmico, que são a temperatura, o tempo de residência dos condensáveis e a presença do carvão. Os vapores primários estão associados com as temperaturas de reações entre 400-500 °C, seguido por hidrocarbonetos ou vapores secundários para temperaturas maiores do que 850 °C, e os aromáticos ou vapores terciários para temperaturas entre 850-1000 °C. A composição aumenta na ordem de misturas de compostos oxigenados, éteres fenólicos, alquilo fenólicos, éteres heterocíclicos, hidrocarbonetos policíclicos e hidrocarbonetos policíclicos de cadeias maiores. O produto líquido também contém uma proporção considerável de água proveniente do teor de umidade do combustível sólido e de reações de decomposição. Evans e Milne (1987) citam que o carvão, produto da pirólise, é usado como combustível renovável e para outras aplicações como a produção de carvão ativado.



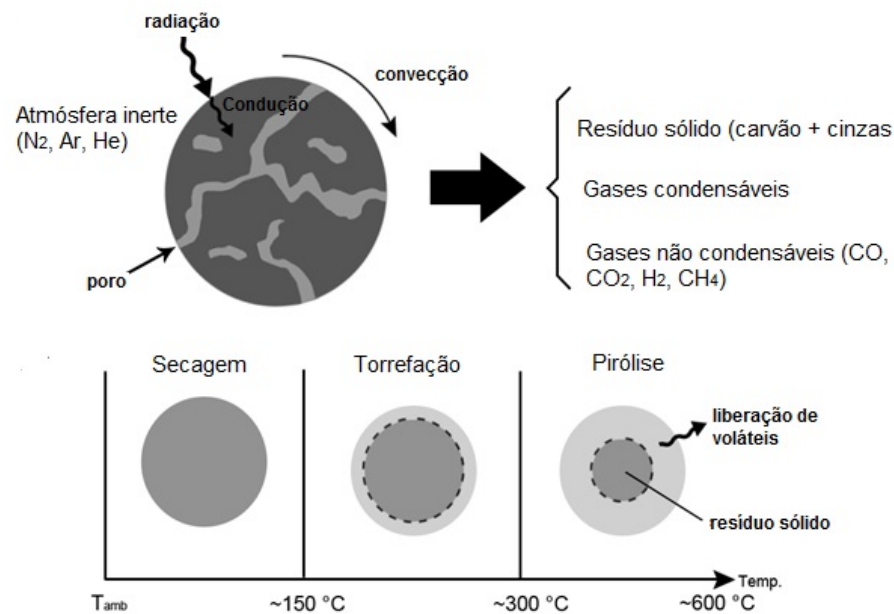
## 2.4 Cinética de reação de volatilização da biomassa

O aumento de escala e a otimização de um processo precisam de uma modelagem matemática que descreva os fenômenos para o projeto de reatores. A conversão termoquímica das biomassas em escala industrial é uma interação entre os processos químicos e físicos, que acontecem nas partículas e no meio da reação, incluindo fenômenos reativos, de transferência da massa, calor e momentum (DI BLASI, 2008).

A perda de massa é o resultado da atividade de numerosas reações, onde as curvas termogravimétricas obtidas para sistemas em condições dinâmicas ou isotérmicas são úteis para formular mecanismos de reação (e.x.: globais ou de reações em paralelo), que incluem efeitos dos parâmetros da reação e a composição química da amostra (DI BLASI, 2008). A análise termogravimétrica estabelece que a decomposição da biomassa lignocelulósica começa ao redor de 220 °C e termina na faixa de temperatura de 430-470 °C (PYLE e ZAROR, 1984).

Diferentes estudos propõem que a decomposição primária das biomassas pode ser descrita mediante a volatilização de seus principais componentes (hemicelulose, celulose e lignina). Para taxas de aquecimento lentas (menores do que 10 °C/min) e temperaturas moderadas (até 500 °C) de trabalho, aparecem zonas definidas nas curvas de perda de massa que correspondem à cada um dos componentes (SHAFIZADEH, 1985). Quando a taxa de transferência de calor aumenta as faixas de temperatura de decomposição dos componentes são relativamente estreitas, e os diferentes picos encontrados têm uma alta tendência de interagir. Na Figura 2.3 apresenta-se um modelo geral da decomposição das partículas onde ocorrem os fenômenos de radiação, condução e convecção para transferir o calor, o qual permite a transformação da biomassa em um resíduo sólido, gases condensáveis e em gases não condensáveis. Para cada faixa de temperatura acontece um processo diferente, entre a temperatura ambiente e 150 °C apresenta-se a secagem do material, entre 150 °C e aproximadamente 300 °C ocorre o fenômeno de torrefação e entre 300 °C e 600 °C acontece a pirólise da biomassa.

Figura 2.3 Processo de decomposição das partículas de biomassa em atmosfera inerte  
(adaptado de Rueda-Ordoñez e Tannous, 2014)



#### 2.4.1 Lei de Arrhenius para a análise cinética de biomassas

Esta lei descreve a cinética e possui maior aceitação universal, já que se adapta com os dados experimentais, embora não tenha sido definida para sistemas heterogêneos (WHITE, CATALLOB e LEGENDREA, 2011). A Lei de Arrhenius apresenta-se na Equação 2.6.

$$K(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.6)$$

na qual:

- $K$  é a constante de velocidade com a temperatura, [1/s]
- $A$  o fator pré-exponencial, [1/s]
- $E$  a energia de ativação, [kJ/ mol]
- $T$  a temperatura, [K]
- $R$  a constante universal dos gases ideais, [kJ/mol K]

A dependência da temperatura na equação encontra-se no termo exponencial, mas o fator pré-exponencial também é ligeiramente dependente da temperatura (FLYNN, 1990).

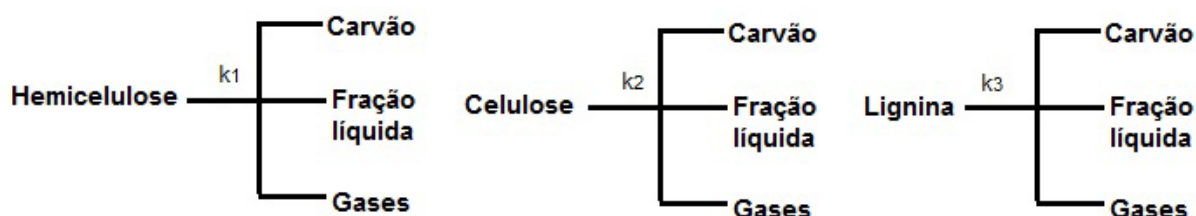
Para reações homogêneas onde reagem gases, o significado físico dos parâmetros de Arrhenius são interpretados em termos da teoria de colisões moleculares. A energia de ativação é a energia que deve atingir o sistema para que as moléculas estejam o mais perto possível para reagir e formar produtos. Só as moléculas com a cinética adequada atingem essa energia para reagir. O fator pré-exponencial quantifica a frequência para que aconteçam as colisões independentemente do nível de energia (GALWEY e BROWN, 2002). O termo exponencial é a fração das colisões que tem a suficiente energia cinética para produzir a reação. Para sistemas heterogêneos, é usada a equação de Arrhenius como uma aproximação para descrever as cinéticas, devido que se adapta aos resultados experimentais com facilidade.

Existem diferentes modelos para analisar as cinéticas das reações de decomposição, como o mecanismo de reação primária de um componente, multicomponente de reações intermediárias, mecanismos de reações secundárias, estudos de reação da celulose, entre outros. Para realizar as adaptações das cinéticas com as curvas termogravimétricas, será analisado o mecanismo de volatilização multicomponente ou de reações paralelas independentes:

## 2.4.2 Mecanismo de reações paralelas independentes

Os mecanismos multicomponentes simples consistem em reações de volatilização, que são aplicadas para predizer a perda de massa feita experimentalmente. O mecanismo mais usado é o que define a decomposição de cada um dos componentes principais da biomassa os quais convertem-se em carvão, uma fração líquida (alcatrão) e em gases não condensáveis, como é apresentado na Figura 2.4.

Figura 2.4 Mecanismo de volatilização dos principais componentes da biomassa



No caso de analisar os componentes principais, assume-se que cada fração volátil não está interagindo com as outras. Além disso, na maioria de casos só consideram-se as reações da hemicelulose, celulose e lignina, e em alguns casos avaliam as reações dos extrativos

(VARHEGYI *et al.*, 1989). As faixas de decomposição e as características de reação mudam dependendo do componente:

- **Hemicelulose**

No artigo de revisão apresentado pelo Collar e Blin (2014), os autores mencionaram que embora a composição das hemiceluloses seja diferente e dependente da natureza das plantas a faixa de temperatura de decomposição acontece principalmente entre 200-350 °C. Dentro dos estudos de decomposição, encontram-se principalmente aqueles dedicados a estudar a decomposição de xilanos e glucomananos. Com relação aos xilanos, Shen *et al.* (2010), Peng e Wu (2010), e Worasuwanarak *et al.* (2007) encontraram uma faixa de temperatura de decomposição entre 230 e 290°C, enquanto que para os glucomananos, Yu *et al.* (2007) obtiveram uma decomposição na faixa de 260-310 °C.

Para temperaturas maiores do que 350 °C, a perda de massa está associada com o rearranjo do resíduo. Em comparação com a celulose, a produção final do produto sólido é maior na decomposição das hemiceluloses, devido a efeitos de minerais presentes na reação da hemicelulose (COUHERT, COMMANDRE e SALVADOR, 2009; COLLARD e BLIN, 2014).

- **Celulose**

A conversão da celulose acontece na faixa de temperatura entre 300 e 390 °C, sendo a faixa de 330-370 °C a de maior decomposição (YANG *et al.*, 2007). Durante este passo, a maioria dos compostos obtidos são orgânicos condensáveis. A produção total pode ser mais que 70 % em peso (PATWARDHAN *et al.*, 2011). Para temperaturas maiores do que 400 °C, o resíduo tem mais conteúdo de compostos aromáticos.

Na temperatura de 200 °C acontece a reação de desidratação da celulose ou estado da celulose ativa, onde a celulose se despolimeriza parcialmente e forma um estado intermediário para começar reagir nas outras etapas (VAN DE VELDEN *et al.*, 2010). Depois dessa etapa intermediária, a celulose ativa começa-se a decompor e pode-se obter mais do que 80 % em voláteis, que em sua maioria são condensáveis (YANG *et al.*, 2007).

- **Lignina**

Devido à elevada variedade de funções químicas de diferentes estabilidades térmicas, a principal faixa de temperatura de conversão da lignina é de 200 °C a 450 °C, tendo a maior decomposição na faixa de 360-400 °C (SHEN *et al.*, 2010). As reações responsáveis da liberação dos compostos voláteis são principalmente devido à instabilidade das cadeias carbônicas de três carbonos de algumas ligações entre as unidades dos monômeros e os substituintes metoxi dos anéis aromáticos. Depois da liberação primária dos voláteis, acontece um processo de formação do produto sólido que consiste no rearranjo das cadeias químicas em estruturas aromáticas policíclicas (LIU *et al.*, 2008).

Em atmosferas inertes, os anéis de benzeno são estáveis e a concentração no resíduo vai aumentando conforme acontece a reação (MU *et al.*, 2013). Como a maioria dos anéis aromáticos que se formam no final da reação estão presentes na lignina, é mais fácil de entender a formação do produto sólido final (COLLARD e BLIN, 2014).

#### **2.4.3 Aplicações do método de reações paralelas independentes**

Rueda-Ordoñez e Tannous (2014) apresentaram a aplicação do método cinético para reações paralelas independentes para caixeta (*Tabebuia cassinoides*), casca de arroz (*Oryza sativa L.*), palha de cana e bagaço de cana (*Saccharum officinarum*). As massas usadas foram 9,9 mg, 5,6 mg, 3,0 mg e 1,6 mg respectivamente. A taxa de aquecimento usada foi de 10 °C/min para diâmetros de partícula entre duas peneiras (420 µm e 600 µm) de 510 µm. Os dados foram registrados na faixa da temperatura ambiente (~24 °C) até 900 °C. Os autores encontraram energias de ativação na faixa de 120-140 kJ/mol para a hemicelulose, 180-210 kJ/mol para a celulose e 80-150kJ/mol para lignina, usando frações de 0,25-0,35 de hemicelulose, 0,35-0,55 para a celulose e 0,15-0,35 para a lignina.

Na Tabela 2.2 apresentam-se as condições de operação e os resultados cinéticos aplicando o método das reações paralelas independentes para bagaço de cana-de-açúcar. Os resultados obtidos para cada caso variaram em relação às taxas estudadas e ordem de reação considerada. Os autores Varhegyi *et al.* (1989), Garcia-Perez *et al.* (2001) e Santos *et al.* (2012), aplicando taxa de aquecimento de 10°C/min, obtiveram valores de energia de ativação entre 109-235 kJ/mol para hemicelulose, entre 105-222 kJ/mol para a celulose e entre 21-213 kJ/mol para a lignina.

Tabela 2.2 Aplicações do modelo de reações paralelas independentes ao bagaço de cana-de-açúcar

Autor	Taxa (°C/min)	Diâmetro de partícula (mm)	Faixa de T (°C)	n	Energia de ativação (kJ/mol)	logA (1/s)	Equipamento
Varhegyi <i>et al.</i> (1989)	10	-	TR-450	1	187 H 111 C 213 L	17 7,7 15,3	Perkin Elmer TGS-2
Garcia-Perez <i>et al.</i> (2001)	10 20	0,45-1,00	TR-600	1	235 H 105 C 26 L	17,71 7,43 -0,78 17,62 7,52 -0,42	Seiko SSC/5200 TG/DTA 220
Sun <i>et al.</i> (2011)	5	0,12	25-600	1	127,1 H 252,3 C 33,0 L	-0,24 19,2 9,2	TA 2950 TGA HR
Santos <i>et al.</i> (2012)	1,5 5 10 20	<0.35	TR-900	1 1 3	97 H 231 C 77 L 103 H 232 C 32 L 109 H 222 C 21 L 103 H 199 C 21 L	6,26 17,44 2,15 7,07 17,41 -1,08 7,70 16,43 -1,96 7,28 14,47 -1,94	Shimadzu TGA 50

H = Hemicelulose ; C = Celulose; L = Lignina

TR = temperatura de referência (~T ambiente)

## 2.5 Calor específico da biomassa e do resíduo sólido final

Algumas biomassas iniciam sua decomposição térmica à temperaturas superiores a 180 °C-200 °C (CHEN *et al.*, 2014). Por esta razão recomenda-se medir o calor específico destes materiais em temperaturas inferiores a estes limites, sendo estas entre 120 °C e 200 °C. Na Figura 2.5 e na Tabela 2.3 apresentam-se alguns resultados de calor específico de diversas biomassas para os principais componentes (xilano, celulose e lignina alcali), madeira de álamo, casca de madeira de pinho, casca de arroz e caule de milho discutidos por Chen *et al.* (2014) assim como para o bagaço de cana-de-açúcar para dois tamanhos de partícula (1400 µm e 1970 µm) estudados por Matos e Tannous (2011).

A tendência do calor específico foi crescente com o aumento da temperatura, apresentado uma faixa entre 0,97 e 1,89 J/g°C. Observa-se na Figura 2.5 que as biomassas herbáceas (caule de milho e os bagaços de cana-de-açúcar) tiveram valores menores em relação às cascas analisadas (madeira de pinho e de arroz), assim como a madeira de álamo e aos principais componentes da biomassa (xilanos, celulose e lignina alcali).

Na Figura 2.6 e Tabela 2.3 apresentam-se os valores do calor específico do resíduo sólido final obtido após a pirólise das biomassas analisadas por Chen *et al.* (2014). As condições experimentais da pirólise aplicadas pelos autores foram: massas entre 3,20 mg e 3,45 mg, atmosfera de nitrogênio de 99,999 % de pureza, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de 80 ml/min, conduzidos no TG-DSC (Netzsch STA 449F3). Os valores do calor específico encontrado do resíduo carbonoso foram menores do que para as biomassas *in natura*, mas continuam crescentes com a temperatura. Igualmente foi apresentado o valor do calor específico do grafite para diferentes temperaturas (125°C-185 °C), considerando que o resíduo final gerado é composto somente por carbono. Estes valores foram calculados com a Equação 2.7 (LILEY *et al.*, 1999), onde  $c_p$  é o calor específico da amostra, [J/g°C] e  $T$  a temperatura escolhida, [°C]

$$c_p = \left( 2,673 + 0,002617 \times (T + 273,15) - \frac{116900}{(T + 273,15)^2} \right) \times \frac{1}{12 \times 4,184} \quad (2.7)$$

Figura 2.5 Calor específico dos principais componentes da biomassa, de madeiras e de biomassas herbáceas em função da temperatura <sup>[1]</sup>

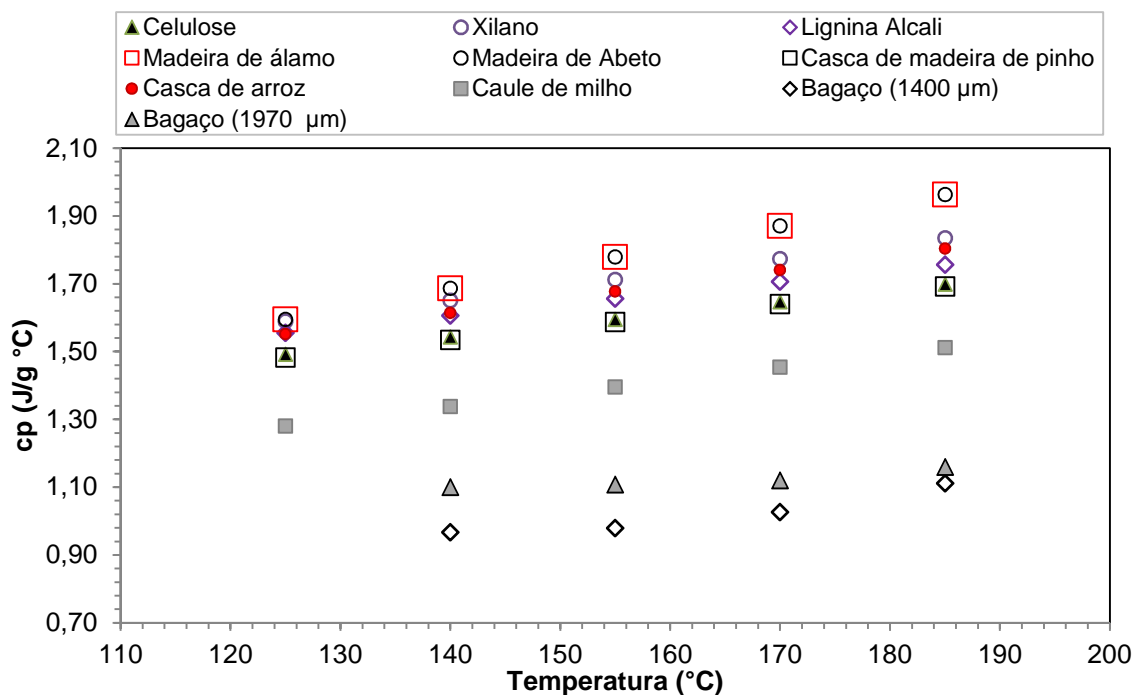
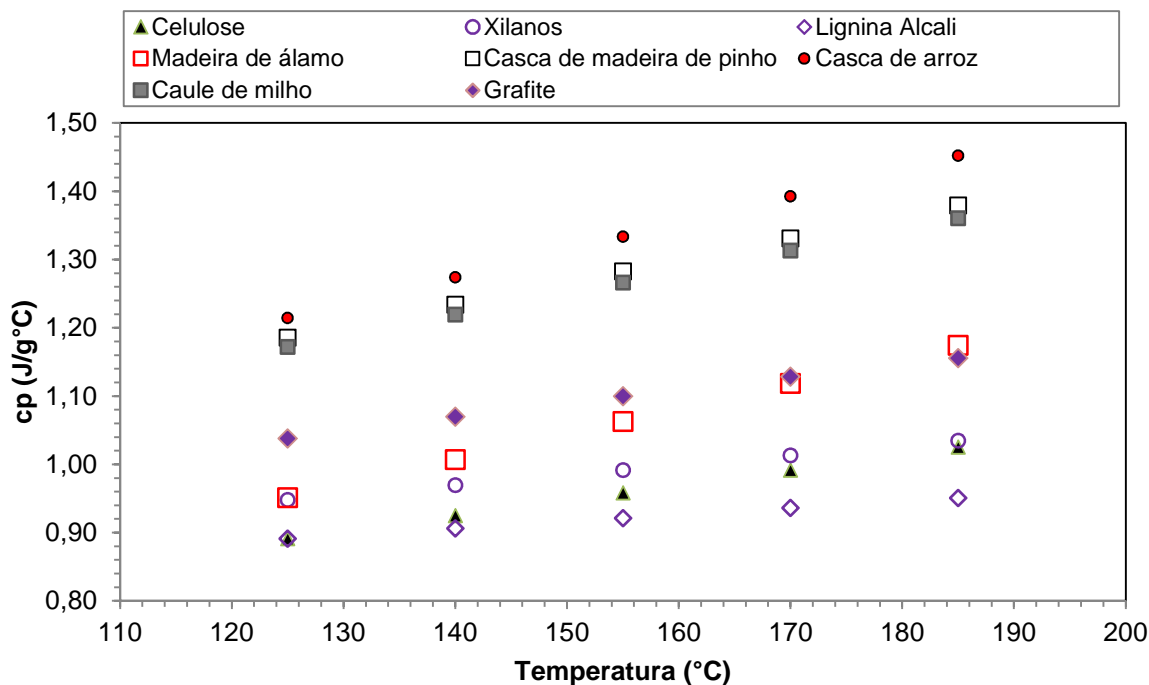


Figura 2.6 Calor específico do resíduo sólido final após o processo de pirólise



<sup>[1]</sup> Celulose, Xilanos Lignina álcali, madeira de álamo, casca de madeira de pinho, casca de arroz e caule de milho (CHEN *et al.*, 2014), Madeira de abeto (KOCH, 1969), Bagaço (1400 µm) e Bagaço (1970 µm) (MATOS e TANNOUS, 2011), Grafite (LILEY *et al.*, 1999).



Tabela 2.3 Calor específico das biomassas e dos resíduos carbonosos respectivo após o processo de pirólise

T (°C)	c <sub>p</sub> , biomassa (J/g°C)										c <sub>p</sub> , resíduo carbonoso final (J/g°C)							
	C	X	LA	MA <sub>1</sub>	MA <sub>2</sub>	CMP	CA	CM	BC1400	BC1970	C	X	LA	MA	CMP	CA	CM	G
125	1,49	1,59	1,56	1,60	1,64	1,48	1,55	1,28	1,09	1,14	0,89	0,95	0,89	0,95	1,19	1,21	1,17	1,04
140	1,54	1,65	1,61	1,69	1,70	1,54	1,62	1,34	0,97	1,10	0,93	0,97	0,91	1,01	1,23	1,27	1,22	1,07
155	1,60	1,71	1,66	1,78	1,76	1,59	1,68	1,40	0,98	1,11	0,96	0,99	0,92	1,06	1,28	1,33	1,27	1,10
170	1,65	1,77	1,71	1,87	1,83	1,64	1,74	1,46	1,03	1,12	0,99	1,01	0,94	1,12	1,33	1,39	1,31	1,13
185	1,70	1,84	1,76	1,96	1,89	1,69	1,80	1,51	1,11	1,16	1,03	1,04	0,95	1,17	1,38	1,45	1,36	1,16

Simbologia: C=celulose, X= Xilano, LA=Lignina álcali, MA<sub>1</sub> = Madeira de álamo (CHEN *et al.*, 2014); MA<sub>2</sub>: Madeira de abeto (KOCH, 1969); CMP: Casca de madeira de pinho; CA:Casca de arroz; CM: Caule de milho (CHEN *et al.*, 2014); BC1400 - Bagaço de cana (1400 µm); BC1970 - Bagaço de cana (1970 µm) (MATOS e TANNOUS, 2011); G= Grafite (LILEY *et al.*, 1999)

## 2.6 Entalpia de reação da pirólise

A decomposição térmica de cada componente da biomassa (hemicelulose, celulose, lignina) possui diferentes características térmicas durante a pirólise. Estas reações podem ser endotérmicas ou exotérmicas segundo componente.

Para ajustar modelos de transferência de calor que descrevam a pirólise é imprescindível o cálculo do calor de reação referente a este processo. Com esse objetivo, diferentes autores têm estudado algumas técnicas experimentais em biomassas com o uso de curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Rath *et al.* (2003) estudaram calor de reação de pirólise de madeiras de abeto e de faia usando as curvas experimentais obtidas com o DSC. O equipamento usado para os testes foi um calorímetro Mettler DSC 25, com nitrogênio como gás inerte a uma velocidade de 0,300 L/min. A massa das amostras foi entre 2-10 mg, usando cadinhos de alumínio. Os tamanhos de partícula avaliados estavam na faixa de 250-1000 µm, e todas as amostras foram secas previamente por 2 horas a 105 °C.

Para quantificar o calor de reação no processo de pirólise usando as curvas de DSC foi necessário construir linhas de referência, para o qual os autores consideraram que cada curva de DSC obtida era composta por dois tipos de calor: o primeiro é o fluxo de calor necessário para aquecer a amostra e o segundo é o calor de reação da pirólise. Para separar os dois efeitos, propuseram uma curva teórica de fluxo de calor definindo uma conversão como é apresentado na Equação 2.8.

$$X(T) = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_{re}} \quad (2.8)$$

na qual:

$X(T)$	é conversão em relação da temperatura, [-]
$m_0$	a massa inicial da amostra, [g]
$m_T$	a massa da amostra em uma temperatura qualquer T, [g]
$m_{re}$	a massa residual da decomposição da biomassa, [g]

Com essa definição a curva do fluxo de calor é estimada usando a Equação 2.9:

$$Q_a = [1 - X(T)]Q_{bio,a} + X(T)Q_{re,a} \quad (2.9)$$

no qual:

$Q_a$	é fluxo de calor de aquecimento, [kJ/s]
$Q_{bio,a}$	o fluxo de calor de aquecimento da biomassa, [kJ/s]
$Q_{re,a}$	o fluxo de calor de aquecimento do produto residual, [kJ/s]

Para calcular o calor de aquecimento da biomassa e do carvão, Rath *et al.* (2003) usaram-se as Equações 2.10 e 2.11.

$$Q_{bio,a} = m_i C_{p,bio} \frac{dT}{dt} \quad (2.10)$$

onde:

$Q_{bio,a}$	é o fluxo de calor de aquecimento da biomassa, [W]
$m_i$	a massa inicial à temperatura de 150 °C, [g]
$C_{p,bio}$	o calor específico da biomassa, [J/g°C]
$dT/dt$	a taxa de aquecimento utilizada no teste, [°C/min]

$$Q_{re,a} = m_{re} C_{p,re} \frac{dT}{dt} \quad (2.11)$$

A taxa  $dT/dt$  corresponde ao fluxo de calor dos testes sendo 20°C/min e o calor específico da biomassa ( $C_{p,bio}$ ) e do carvão ( $C_{p,re}$ ).

Finalmente para obter a curva do calor da reação de pirólise usa-se a Equação 2.12.

$$Q_r = Q_{DSC} - Q_a \quad (2.12)$$

Sendo,

$Q_r$	é o fluxo de calor de reação, [kJ/s]
$Q_{DSC}$	o fluxo de calor experimental, [kJ/s]

A entalpia da reação pode ser calculada como a área abaixo da curva, como é apresentada na Equação 2.13:

$$H = \frac{1}{m} \int_{T_1}^{T_2} Q_r dt \quad (2.13)$$

A entalpia de pirólise obtida para a madeira do abeto está entre 241,5 e 387,3 J/g considerando diferentes massas e para a madeira de faia está na faixa de 145,3 até 147,8 J/g.

Usando a mesma metodologia de trabalho, Gomez *et al.* (2009) estudaram o calor de reação na pirólise usando cardo de alcachofra (biomassa herbácea), proveniente de uma indústria da Espanha. As amostras foram moídas até obter um tamanho fino de partícula e uma parte das amostras foi lavada para retirar o material mineral e comparar os comportamentos com e sem lavagem. Os dados experimentais de DSC foram mensurados usando um calorímetro Mettler DSC 25, com nitrogênio puro a uma velocidade de 0,005m/s. A massa do material usada foi entre de 2-10 mg e todas as amostras foram secas por 30 minutos a 110°C. As medições de DSC foram feitas em cadinhos de alumínio. O calor de reação encontrado para o cardo de alcachofra sem tratamento foi de 132,7 J/g e para o material lavado é de 37,5 J/g.

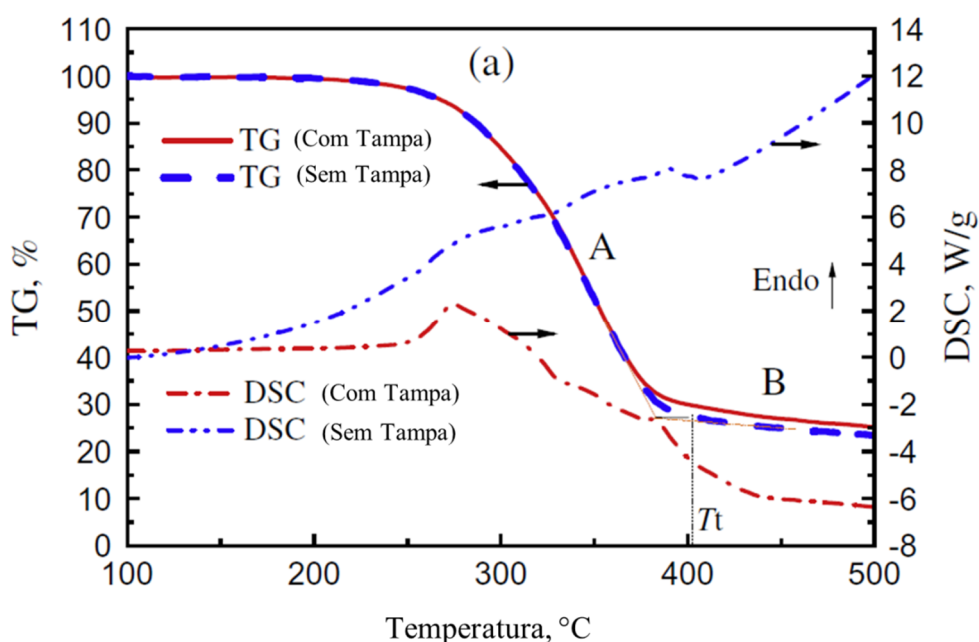
Chen *et al.* (2014) pesquisaram o calor de reação para quatro biomassas lignocelulósicas que incluem a lascas de madeira do álamo, casca de madeira de pinho, talo de milho e palha de arroz considerando diâmetro menor que 500 µm. Todas as amostras foram secas a 105 °C por 24 horas. O equipamento utilizado foi um analisador térmico Netsch STA 449F3 que permite medir TG e DSC simultaneamente. O gás inerte usado foi nitrogênio com um grau de 99,99% de pureza a um fluxo de 0,080 L/min. A massa usada para todos os testes foi entre 3,20 -3,45 mg e a taxa de aquecimento de 10 °C/min. As curvas obtidas experimentalmente apresentam o maior pico endotérmico ao redor de 300 °C, que é a temperatura média onde acontece o processo de liberação de voláteis. O calor de pirólise para a máxima conversão de cada uma das biomassas foi de 114,29 J/g para as lascas de madeira do álamo, 1135,02 J/g para a casca de madeira de pinho, 880,35 J/g para a palha de arroz e 48,8 J/g para o caule de milho.

As metodologias apresentadas pelo Rath *et al.* (2003) e Chen *et al.* (2014), com a utilização de diferentes equipamentos (DSC e TG/DSC), observa-se uma diferença significativa nos resultados devido a presença e ausência de tampa no cadinho de amostra.

Na ausência de tampa permite-se a liberação de voláteis e de gases, evitando a formação de reações secundárias, no entanto pode existir a incidência da radiação sobre a amostra (Figura 2.3). Com relação a utilização do cadinho com tampa, o efeito de radiação é minimizado, mas existe uma maior possibilidade de formação de reações secundárias afetando a entalpia de reação de pirólise.

Para exemplificar este fato, apresenta-se a Figura 2.7 obtida por Chen *et al.* (2014), onde foram analisadas as curvas de fluxo de calor mediante a técnica de TG/DSC simultâneo para a madeira de álamo. No caso do processo em ausência de tampa a curva do fluxo de calor foi crescente, apresentando alguns eventos levemente endotérmicos e exotérmicos na faixa de temperatura de 100 °C e 500 °C, respectivamente. Em relação ao teste realizado utilizando cadinhos com tampa existiram efeitos térmicos diferentes possivelmente causados pelas entalpias das reações secundárias visualizado pelo decréscimo de fluxo de calor na temperatura de 280 °C (Figura 2.7).

Figura 2.7 TG/DSC para madeira de álamo (*Adaptado de Chen et al., 2014*)



### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Matéria-prima

Este estudo faz parte do projeto de pesquisa Cana-Energia: Influência dos teores de celulose, hemicelulose e lignina na cana-energia em seus co-produtos (carvão vegetal e bio-óleo) combustíveis provenientes de pirólise. A espécie usada para desenvolver este estudo foi a *Saccharum spontaneum* Linnaeus que possui um tempo de plantio de 18 meses (Figura 3.1), cultivada no IB/Unicamp. A coleta foi realizada manualmente, retirou-se a palha e parte superior da cana (devido ao alto teor de fenóis).

Figura 3.1 Plantação de cana-energia *Saccharum spontaneum* Linnaeus localizado no IB-Unicamp



O caule foi cortado em cilindros menores uniformes como é apresentado na Figura 3.2 e imediatamente foi levada para o processo de secagem para evitar a proliferação de fungos ou bactérias na planta. Posteriormente, foi armazenada num dessecador a vácuo e controlou-se a umidade durante uma semana, sem ter mudanças no valor determinado.

Figura 3.2 Cana-energia da espécie *Saccharum Spontaneum* Linnaeus

(a) vista da cana inteira



(b) corte manual nos limites dos nós



### 3.2 Procedimento experimental adotado

A parte experimental foi dividida em três etapas principais que são a secagem, caracterização da cana *Saccharum spontaneum* Linnaeus e por último, análise cinética da pirólise e entalpia de reação de pirólise, respectivamente, como é apresentado na Figura 3.3.

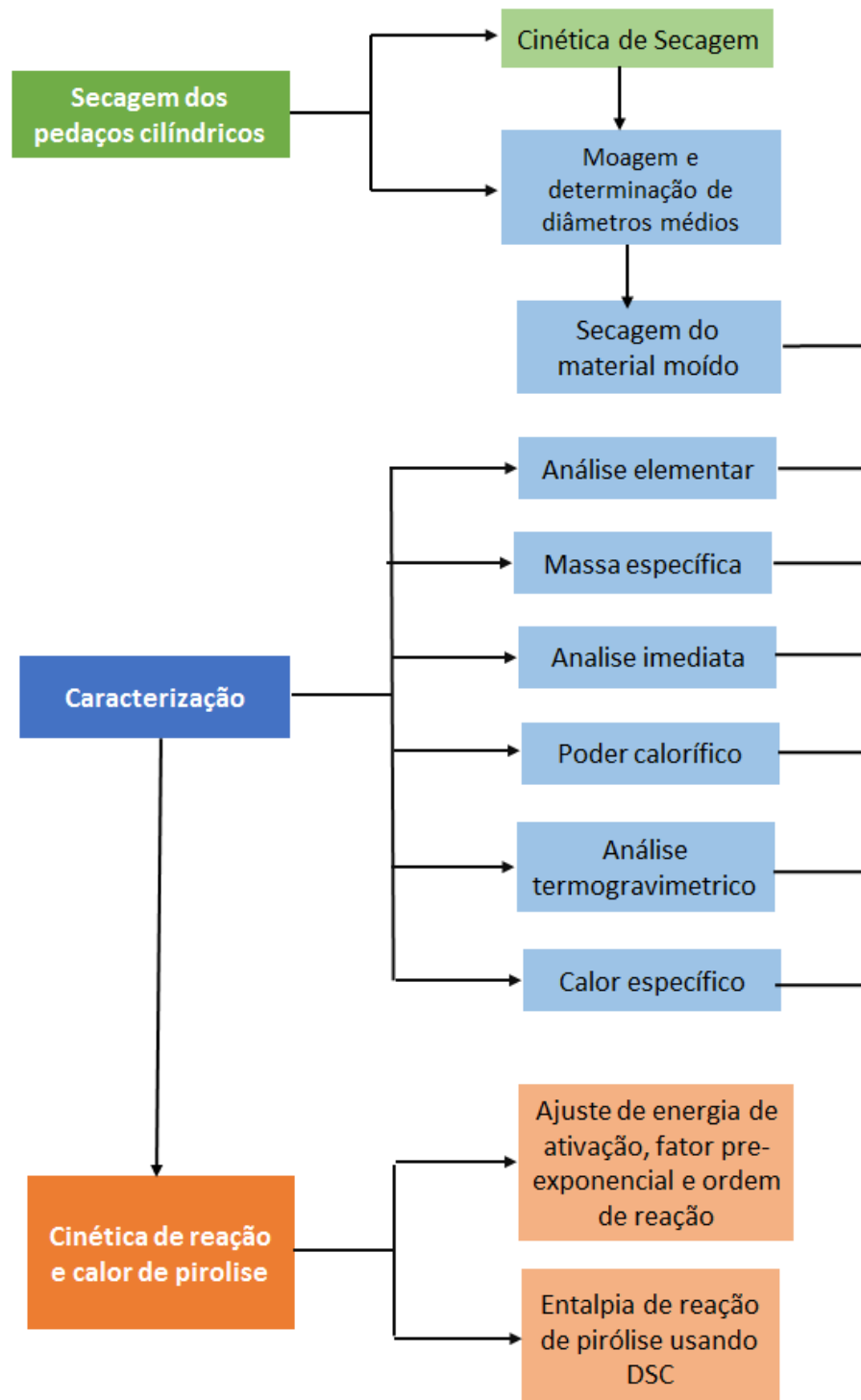
#### 3.2.1 Metodologia aplicada para a secagem da cana-energia *Saccharum spontaneum* Linnaeus

Os testes foram conduzidos em estufa Q314M242 (Fabricante Quimis, Diadema, Brasil) ligada por uma hora antes de começar os testes para que a temperatura dentro do equipamento fosse uniforme e atingisse o equilíbrio elétrico. As cinéticas de secagem foram feitas para 30 °C, 60 °C, 90 °C e 103 °C. Não foram consideradas temperaturas maiores para evitar volatilização de componentes. Registrou-se o peso das placas de alumínio (~3,5-4 g e 12,5 cm de diâmetro) e em seguida as amostras foram preparadas onde adicionaram-se 7 a 10 g do material de formato cilíndrico, com 4 a 6 cm de comprimento em cada uma destas e 1 cm de diâmetro.

A amostra foi colocada na estufa permanecendo por cinco minutos, sendo removida e alocada em um dessecador de vidro pelo mesmo período de tempo para que esfriasse. O sistema foi então pesado. Esse processo foi realizado até o equilíbrio da massa da amostra. Os

ensaios foram feitos em duplicata e para a análise final foi feita a média dos resultados obtidos em cada temperatura.

Figura 3.3 Esquema da metodologia experimental e análise de resultados





Para medir as perdas de massa, usou-se a balança modelo MARK210, da marca BEL, de tipo analítico. Este procedimento foi repetido até obter variações na massa menores do que 0.001 g. Para analisar esses dados da massa remanescente foi conveniente normalizar usando a Equação 3.1, apresentada por Lewis (1921), Page (1949), Doymaz (2005), Gomez-de la Cruz, *et al.* (2014).

$$MR = \frac{m_t - m_{equil}}{m_0 - m_{equil}} \quad (3.1)$$

Na qual:

MR é a razão de umidade, [-]

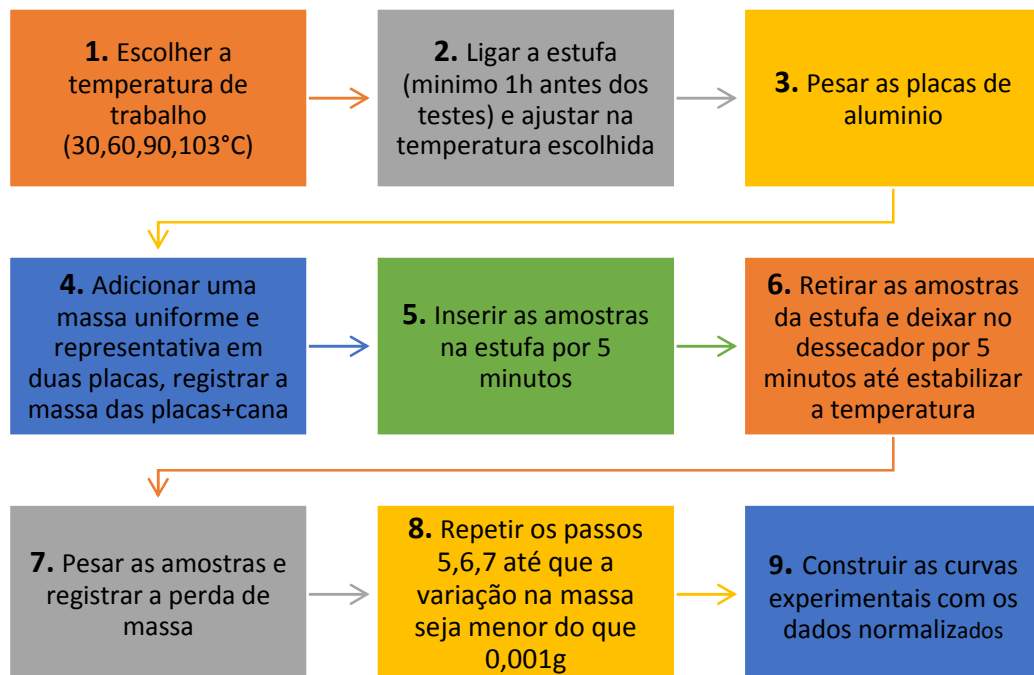
$m_t$  a massa da amostra para cada tempo, [g]

$m_{equil}$  a massa da amostra no equilíbrio, [g]

$m_0$  a massa inicial da amostra, [g]

Para resumir a metodologia aplicada na análise cinética de secagem, apresenta-se a Figura 3.4.

Figura 3.4 Esquema da metodologia experimental aplicada para as curvas de secagem



### 3.2.2 Ajuste de parâmetros dos modelos cinéticos de secagem

Para as curvas realizadas utilizando a metodologia anterior, foram aplicados os modelos cinéticos de secagem apresentados na Tabela 2.1, para encontrar os parâmetros e verificar qual é representativo dos dados experimentais.

Para obter os parâmetros dos modelos semi-teóricos foi usada a ferramenta *Solver* do software *Excel*, que utiliza um ajuste não linear de tipo gradiente reduzido generalizado (GRG), que permite otimizar valores nos quais a função objetivo pode ter não linearidades. O método funciona minimizando uma sequência de problemas reduzidos, nos quais a função objetivo possui um vetor de variáveis não básicas; o sistema itera utilizando uma pesquisa unidimensional por meio de uma variação do método de Newton (LASDON *et al.*, 1978).

Para iterar os valores do método de GRG, os modelos teóricos foram comparados com os dados experimentais usando o método de mínimos quadrados (Equação 3.2), e esta diferença deve ser igual ou bem próxima de zero para que sejam representativos,

$$\sum (MR_{exp} - MR_{teo})^2 = 0 \quad (3.2)$$

sendo:

$MR_{exp}$  o valor experimental da razão de umidade MR, [-]  
 $MR_{teo}$  o valor teórico da razão de umidade MR, calculado para cada modelo cinético (semi-teórico), [-]

Quando são encontrados os parâmetros de cada um dos modelos, utilizam-se para recalcular as curvas teóricas em relação ao tempo, usando o respectivo modelo cinético de secagem. Para medir o erro dos modelos teóricos em relação aos dados experimentais, foi necessário calcular o coeficiente de determinação que representa o grau de relação existente entre duas variáveis usando a Equação 3.3.

$$R^2 = \left[ \frac{\sum (MR_{exp} - MR_{exp.m})(MR_{teo} - MR_{teo.m})}{\sqrt{\sum (MR_{exp} - MR_{exp.m})^2 \sum (MR_{teo} - MR_{teo.m})^2}} \right]^2 \quad (3.3)$$

na qual:

$R^2$  o coeficiente de correlação, [-]

$MR_{exp}$	o valor experimental da razão de umidade MR, [-]
$MR_{exp.m}$	o valor médio experimental da razão de umidade MR, [-]
$MR_{teo}$	o valor teórico da razão de umidade MR, calculado para cada modelo cinético (semi-teórico), [-]
$MR_{teo.m}$	o valor médio teórico da razão de umidade MR calculado para cada modelo cinético (semi-teórico), [-]

Igualmente, pode-se determinar o coeficiente de correlação  $r$  o qual é equivalente a raiz quadrada do coeficiente de determinação  $R^2$ .

Para complementar as informações que fornece o coeficiente de determinação  $R^2$ , foi calculado a raiz do erro médio quadrático (RMSE) usando a Equação 3.4, que quantifica a extensão da variação dos dados calculados com os modelos teóricos em relação aos dados experimentais.

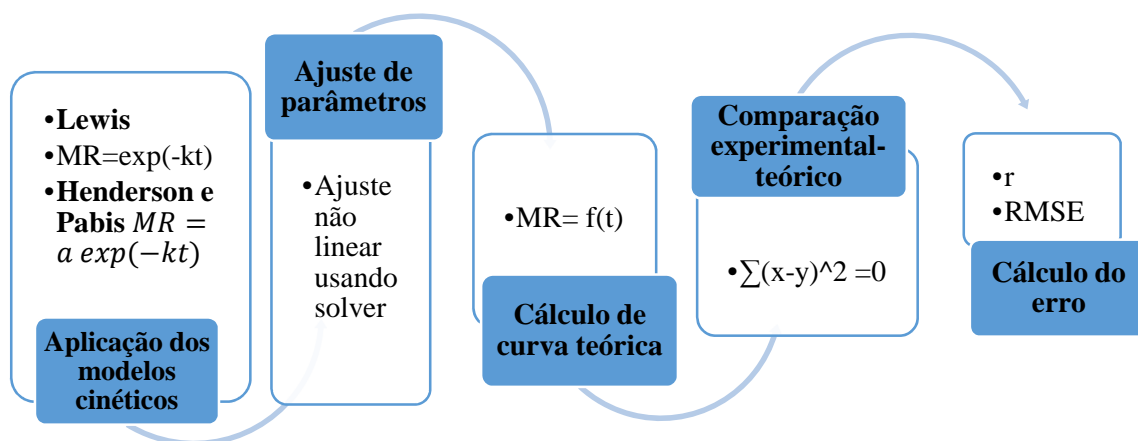
$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (MR_{exp} - MR_{teo})^2}{N}} \quad (3.4)$$

sendo:

$RMSE$	a raiz do erro quadrático médio
$N$	o número de dados experimentais

Para resumir, apresenta-se na Figura 3.5 o método aplicado para o cálculo das cinéticas de secagem para a cana.

Figura 3.5 Esquema da determinação das curvas cinéticas de secagem



Para complementar as informações referentes aos modelos cinéticos de secagem é imprescindível calcular os dados da energia de ativação requerida para desenvolver este processo, com essa finalidade, usa-se a Lei de Arrhenius apresentada na Equação 3.5, para a qual também se deve calcular o fator pré-exponencial.

$$K(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.5)$$

Para obter esses parâmetros cinéticos, foram realizados os gráficos da linearização parâmetros k dos modelos mais simples (Lewis, Logarítmico, Henderson e Pabis) em função do inverso da temperatura, seguindo a Equação 3.6.

$$\ln K(T) = \frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (3.6)$$

### 3.2.3 Energia de ativação a partir da difusividade efetiva do material

A difusividade efetiva do material foi calculada para cada temperatura mediante a linearização das curvas de razão de umidade em função do tempo. Com os valores obtidos da linearização, calcula-se cada um dos parâmetros apresentados na Equação 3.7.

$$\ln(MR) = \frac{-\beta^2 D_{eff}}{r_p^2} t + \ln\left(\frac{4}{\beta^2}\right) \quad (3.7)$$

A energia de ativação foi obtida pela linearização da Equação 2.5 conforme a Equação 3.8.

$$D_{eff} = D_0 \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] \quad (2.5)$$

$$\ln D_{eff} = \frac{-E}{RT} + \ln D_0 \quad (3.8)$$

### 3.3 Caracterização da cana-energia *Saccharum spontaneum* Linnaeus

#### 3.3.1 Teor de umidade do material – pedaços e moído

O teor de umidade da *Saccharum spontaneum* L. foi determinado baseado na metodologia apresentada na norma ASTM E871-82 de 2013 (*Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels*) adaptada para 24 horas. Para tal, lavam-se e secam-se três placas de alumínio de 12,5 cm de diâmetro, que foram deixadas por 30 minutos numa temperatura de 103 °C em uma estufa Q314M242 (Quimis, Diadema, São Paulo, Brasil) do Laboratório de Desenvolvimento de Processos em Sistemas Particulados (LDPSP), e posteriormente foram resfriadas no dessecador por 5 minutos e foi registrado o peso de cada uma das placas.

Após a secagem das placas de alumínio, foram adicionados entre 7-10 g de cana-energia em pedaços cilíndricos (4-6 cm de comprimento, 1 cm de diâmetro) em cada um dos recipientes e foi deixado por 22 horas na estufa numa temperatura de 103 °C. Em seguida as amostras foram resfriadas no dessecador por 5 minutos e registrou-se a massa final. Para verificar se a umidade não estava variando, as amostras foram secas por mais duas horas nas mesmas condições e verificou-se o peso, o qual não apresentou mudanças. O tempo total de secagem foi de 24 horas e a umidade foi determinada usando a Equação (3.9).

$$\% \text{ umidade} = \frac{(m_{bp} - m_{bsp})}{(m_{bp} - m_{pla})} \times 100 \quad (3.9)$$

onde

$m_{bp}$  é a massa inicial da biomassa e da placa, [g]

$m_{bsp}$  a massa final da biomassa seca e da placa, [g]

$m_{pla}$  a massa da placa, [g]

Esta mesma metodologia foi utilizada para o material após da moagem (item 3.3.2), utilizando 1 g do material moído de diâmetro de partícula de 246,4 µm.

### **3.3.2 Processo de moagem**

Após a secagem das partículas cilíndricas de Cana-Energia *Saccharum spontaneum* L., o material foi moído no moinho de facas SOLAB, modelo SL 31, Tipo Willye, Piracicaba, Brasil com peneira de saída de 500  $\mu\text{m}$ . O material adicionado no cone superior do moinho foi entre 4-5 pedaços de cana de 4-6 cm de comprimento para evitar entupir. O moinho foi ligado e o tempo de residência foi de 20 segundos para cada série de 4-5 pedaços de cana.

#### **3.3.2.1 Secagem do material após a moagem**

Após a moagem, foi realizada a determinação da umidade do material moído utilizando a metodologia apresentada no item 3.3.1 para um tempo de 24 horas. A umidade determinada foi  $3,69 \pm 0,44$  % m/m (Base úmida).

Posteriormente, foi realizada a secagem de todo o material moído a fim de eliminar a umidade pelo efeito do ambiente e facilitar sua caracterização. Em seguida o material foi estocado num dessecador com sílica.

Com isso, mesmo sabendo que o material possua uma umidade intrínseca, esta foi considerada como 0 % m/m.

### **3.3.3 Classificação granulométrica e diâmetro médio das partículas**

Uma vez o material foi moído (item 3.3.2), foi necessário realizar a classificação de tamanhos de partículas, para isso inicialmente foi utilizado um alimentador vibratório (Fritsch, Laborette 24, Alemanha) com a frequência ajustada para 20 Hz, acoplado a um divisor rotativo de amostras (Fritsch, Laborette 27, Alemanha) que separou a amostra já moída em 8 frascos, para garantir que a distribuição seja aleatória.

A distribuição granulométrica foi determinada pelo método de peneiramento, onde o material moído foi separado por um conjunto de peneiras padrão da série Tyler (Granutest, Brasil) mantendo-se uma razão de  $\sqrt{2}$  entre suas aberturas, conforme:

- Tamanho de 138,2  $\mu\text{m}$ : malha 270-48 (53  $\mu\text{m}$  a 297  $\mu\text{m}$ );
- Tamanho de 246,4  $\mu\text{m}$ : malha de 150-28 (106  $\mu\text{m}$  -600  $\mu\text{m}$ );

- Tamanho de 501,6 µm: malha de 65-14 (210 µm -1180 µm).

Os ensaios de peneiramento foram conduzidos utilizando uma massa de amostra de  $3,3 \pm 0,11$  g e séries de 6 peneiras, as quais foram submetidas à vibração de intensidade de 9 por 15 min (Produtest, Modelo T, Brasil). Estas peneiras foram pesadas antes e depois do processo de separação, usando uma balança semi-analítica (Gehaka, BG 4000, Brasil), onde após a determinação da massa, obteve-se a fração mássica retida em cada peneira ( $x_i$ ) (NASCIMENTO, 2012).

Os resultados de uma análise de peneiramento são tabelados para apresentar a fração mássica sob a peneira em função do intervalo do incremento do tamanho das peneiras, ou são representadas por histogramas (MCCABE, SMITH e HARRIOT, 1991). Para definir o tamanho de partícula usa-se a definição de diâmetro médio de Sauter, dado pela Equação 3.10:

$$\bar{d}_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{\bar{d}_{p_i}}} \quad (3.10)$$

sendo,

$\bar{d}_p$  é o diâmetro médio de Sauter [µm]

$x_i$  a fração mássica de sólido retido entre duas peneiras consecutivas [-]

$\bar{d}_{p_i}$  o diâmetro médio aritmético entre duas peneiras consecutivas [µm]

Na Figura 3.6 apresentam-se os diâmetros médios de Sauter escolhidos, sendo a Figura (a) correspondente ao diâmetro médio de 138,2 µm, a (b) ao  $\bar{d}_p$  de 246,4 µm e a (c) ao  $\bar{d}_p$  de 501,6 µm.

Figura 3.6 Diâmetros médios de Sauter da cana-energia



### 3.3.4 Massa específica real

A massa específica real da amostra *Saccharum spontaneum* L. (tamanho de partícula de 246,4 µm e 1,791 g) foi determinada usando um picnômetro a gás hélio (Micromeritics, AccuPyc 1330, Norcross, Estados Unidos), pertencente ao Laboratório de Análises e Calibrações de Produtos e Processos, da FEQ. O equipamento possui uma célula de volume de  $11,9595 \times 10^{-5} \text{ m}^3$  e trabalha com uma pressão constante de enchimento de 19,5 psig (130 MPa).

Para a determinação da massa específica real, a amostra foi submetida 2,8 g a vinte purgas de Hélio, para eliminar o ar existente na célula. O equipamento realiza dez medições sobre a mesma amostra, sendo o valor final a média entre elas. O material foi previamente pesado em uma balança analítica (Gehaka, AG200, Brasil, 0,00005 g).

O volume da cana energia foi determinado através da Equação 3.11:

$$V_s = V_c - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (3.11)$$

na qual:

$V_s$  o volume do sólido,  $[\text{m}^3]$

$V_c$  o volume da célula da amostra,  $[\text{m}^3]$

$V_e$  o volume da câmara de expansão,  $[\text{m}^3]$

$P_1$  a pressão de enchimento da amostra, 19,5 [psig] (130 MPa).

$P_2$  a pressão após a abertura da válvula de expansão da bomba [psig]

Obtendo o valor do volume do sólido, pode-se calcular a massa específica com a massa da amostra, como é apresentado na Equação 3.12:

$$\rho_s = \frac{m_0}{V_s} \quad (3.12)$$

onde,

$\rho_s$  é a massa específica real do sólido,  $[\text{g}/\text{m}^3]$

$m_0$  a massa inicial da amostra, [g]

$V_s$  o volume do sólido,  $[\text{m}^3]$



### 3.3.5 Massa específica aparente

Para a determinação da massa específica aparente da cana-energia *Saccharum spontaneum* L., utilizou-se um porosímetro de mercúrio (AMINCO, N.5-7118, Estados Unidos) do Laboratório de Revestimentos Cerâmicos da Universidade Federal de São Carlos.

A amostra de cana-energia (cilindro de 1 cm de diâmetro por 1 cm de comprimento e 0,1027 g) foi colocada em um penetrômetro de 20 cm<sup>3</sup>. A célula com a biomassa foi preenchida com mercúrio e foi determinada a massa final (composta pela massa do penetrômetro, a massa da amostra e a massa do mercúrio). Para determinar a massa específica aparente da cana-energia, foi necessário primeiro determinar a massa do mercúrio a qual é obtida subtraindo da massa final da amostra, a massa do penetrômetro e a massa inicial da amostra como é apresentado na Equação 3.13.

$$m_{mer} = m_f - m_p - m_0 \quad (3.13)$$

na qual:

$m_{mer}$  é a massa de mercúrio, [g]

$m_f$  a massa final da amostra, [g]

$m_p$  a massa do penetrômetro, [g]

$m_0$  a massa inicial da amostra, [g]

Uma vez obtido o valor da massa de mercúrio e com o valor da massa específica ( $13,6 \times 10^6$  g/m<sup>3</sup>), foi possível determinar o volume ocupado pelo mercúrio, de acordo com a Equação 3.14.

$$V_{mer} = \rho_{mer} m_{mer} \quad (3.14)$$

onde

$V_{mer}$  é o volume ocupado pelo mercúrio, [m<sup>3</sup>]

$\rho_{mer}$  a massa específica do mercúrio, [g/m<sup>3</sup>]

$m_{mer}$  a massa de mercúrio, [g]

Após obter o volume ocupado pelo mercúrio, calculou-se o volume da amostra de cana conforme a Equação 3.15.

$$V_s = V_p - V_{mer} \quad (3.15)$$

onde

$V_s$  é o volume do sólido, [m<sup>3</sup>]

$V_p$  o volume do penetrômetro, [m<sup>3</sup>]

$V_{mer}$  o volume ocupado pelo mercúrio, [m<sup>3</sup>]

Finalmente, com os valores do volume e a massa inicial da cana-energia determinou-se o valor da massa específica real, mediante a Equação 3.16

$$\rho_p = \frac{m_0}{V_p} \quad (3.16)$$

na qual

$\rho_p$  é a massa específica aparente da partícula, [g/m<sup>3</sup>]

$m_0$  a massa inicial da amostra, [g]

$V_p$  o volume da amostra, [m<sup>3</sup>]

### 3.3.6 Composição elementar CHN-O

Os teores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) presentes na cana-energia *Saccharum spontaneum* L. foram determinados mediante um analisador elementar (Perkin-Elmer 2400 CHN Series II, EUA) com precisão de  $\pm 0,3$  %, utilizado para material orgânico, na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Estas análises foram realizadas em duplicata.

Uma amostra de 1 mg de cana-energia foi pesada em balança analítica (Perkin-Elmer, AD6, Estados Unidos), a qual foi adicionada no analisador, usando uma temperatura de 925 °C, onde ocorreu a combustão dos componentes da biomassa, em atmosfera de oxigênio puro (99,995%, White Martins).

O carbono converteu-se em CO<sub>2</sub>, o hidrogênio converteu-se em H<sub>2</sub>O e o nitrogênio foi oxidado para diferentes compostos N<sub>x</sub>O<sub>x</sub>, os quais foram reduzidos a N<sub>2</sub> ao passar através de uma coluna que contém cobre metálico. Os dióxidos de carbono, vapor de água e nitrogênio foram arrastados por uma corrente de gás de hélio puro (99,9997%, White Martins) homogeneizados e, posteriormente, separados em colunas específicas empacotadas com sílica. Finalmente foram detectados de acordo com a condutividade térmica de cada material (Perkin-Elmer, Estados Unidos) (LOURENÇO, 2012).

### 3.3.7 Poder calorífico superior e inferior

- **Poder calorífico superior**

A medição foi realizada baseada na norma *Standard Method of Test for Heat Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels Bomb Calorimeter* (ASTM D-240). O poder calorífico superior mede o calor liberado na combustão da amostra na presença de oxigênio (White Martins, ONU 1072, 99,0% de pureza). Este parâmetro foi determinado através de uma bomba calorimétrica alocada no LCG/DETF/FEM da UNICAMP. O equipamento usado foi C 200 System (IKA, China).

O cálculo do poder calorífico segue a Equação 3.17:

$$PCS = \frac{T \times E_a - e_1 - e_2}{m_0} \quad (3.17)$$

onde:

PCS é o poder calorífico superior, [MJ/kg]

T a temperatura, [°C]

E<sub>a</sub> o equivalente em água do calorímetro, [MJ/°C]

e<sub>1</sub> a correção para o poder calorífico do fio de ignição, [MJ]

e<sub>2</sub> a correção para o calor de formação de ácido nítrico, [MJ]

m<sub>0</sub> a massa inicial da amostra, [kg]

O equivalente em água E<sub>a</sub> pode ser calculado através do padrão ácido benzóico mediante a Equação 3.18,

$$E_a = \frac{PCS_{AB} \times m_{AB} + e_1 + e_2}{T} \quad (3.18)$$

no qual,

$PCS_{AB}$  é o poder calorífico do ácido benzoico padrão, [MJ]

$m_{AB}$  a massa do ácido benzoico padrão, [kg]

A correção  $e_1$  é calculada como 2,7 vezes o valor do comprimento do fio de ignição em centímetros. A correção  $e_2$  do calor de formação de ácido nítrico não é considerada pelo equipamento utilizado, padronizando-se o valor em zero.

No procedimento experimental, construiu-se uma pastilha da cana-energia de tamanho de partícula de 246,4  $\mu\text{m}$ , considerando que a norma especifica tamanhos menores do que 501,6  $\mu\text{m}$ . A prensa permitiu realizar uma pastilha cilíndrica, cuja massa foi 0,85 g, a qual foi adicionada ao cadinho. Em seguida, no fio de níquel acoplado na bomba calorimétrica, afixou-se o fio de algodão que estava em contato com o fundo da pastilha dentro do cadinho, depois o suporte e o cadinho foi inserido na bomba, onde foi tampado e fechado.

Posteriormente, procedeu-se adicionar o oxigênio dentro do reator, para isso foi aberta a válvula do cilindro com a célula de medição C 200 (IKA, China), e o frasco de medição foi inserido na estação de preenchimento de oxigênio C 248 (IKA, China) onde foram carregados 30bar como é indicado na norma ASTM D-240.

Depois de pressurizar o sistema, o reator foi inserido na bomba calorimétrica e adaptou-se o sistema de conexão elétrica que permitiu a ignição. Adicionalmente foram inseridos 2 litros (volume constante) de água numa temperatura de 19 °C dentro da bomba. Seguidamente foram inseridos os dados iniciais da análise tal como a massa da pastilha na tela do equipamento.

A análise começou após inserir os dados na tela, e a água passa na parte central da bomba onde o frasco de decomposição ficou totalmente mergulhado, posteriormente a ignição iniciou e depois de aproximadamente 12 minutos a tela da bomba calorimétrica apresenta o resultado da análise, que é obtido com os dados standardizados dos consumíveis (fio de algodão, fio de níquel, quantidade de água, pressão) e a massa do combustível inserida previamente.

- **Poder calorífico inferior**

Na Tabela 3.1 apresentam-se duas equações para o cálculo do poder calorífico inferior. A equação de Mendeleev (1949) é dependente da análise elementar e do teor de umidade do material e a equação proposta por Sanchez (2010) que é dependente do teor de hidrogênio do material. Na primeira equação, o teor de enxofre foi desprezado, pois as biomassas em geral possuem baixos teores deste componente dentro da sua estrutura.

Tabela 3.1 Equações de cálculo do poder calorífico inferior

Autor	Fórmula	Parâmetros das equações
Mendeleev (1949)	$PCI = 4,187 (81C + 300Hi - 26(O - TS) - 6(W + 9H))$	Teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e umidade
Sanchez (2010)	$PCI = (PCS - 50,68Hi * 4,187)$	Teor de hidrogênio

### 3.3.8 Análise imediata

Através da análise imediata encontraram-se os teores de umidade, carbono fixo, cinzas e materiais voláteis da biomassa para os diferentes tamanhos de partículas (138,2 µm, 246,4 µm, 501,6 µm).

- **Determinação do teor de materiais voláteis**

O teor de materiais voláteis foi determinado pela norma ASTM E872-82 (*Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels*). Usaram-se cadinhos de porcelana de 50 ml, com tampa, a fim de simular uma atmosfera inerte. Primeiramente, registraram-se as massas iniciais dos cadinhos, seguidamente foram adicionadas  $0,5 \pm 0,1$  g de cana-energia seca. Após, a massa dos cadinhos com tampa e contendo a biomassa, foram registradas como a massa inicial.

As amostras foram colocadas na mufla (Indústria Forlabo Ltda, 2231, Brasil) por 7 minutos, usando uma temperatura de 950 °C. Os cadinhos foram deixados no dessecador até atingir a temperatura ambiente por 1 hora, onde seguidamente foram pesadas e registradas as massas finais. Os materiais voláteis foram determinados conforme a Equação 3.19:

$$\% TMV = \frac{(m_{bc} - m_{bsv})}{(m_{bc} - m_c)} \times 100 \quad (3.19)$$

na qual,

TMV é o teor de materiais voláteis, [%]

$m_{bc}$  a massa da biomassa e do cadinho, [g]

$m_{bsv}$  a massa final da biomassa sem voláteis e do cadinho, [g]

$m_c$  a massa do cadinho, [g]

- **Determinação do teor de cinzas**

O teor de cinzas foi medido usando a norma ASTM E 1755-01 de 2013 (*Standard Test Method for Ash in Biomass*), onde foi realizada uma oxidação do material entre 580 e 600°C.

Primeiramente, três cadinhos de 50 ml foram aquecidos em uma mufla (Indústria Forlabo Ltda, 2231, Brasil) durante 3 horas, a uma temperatura de 580 °C, sendo estes posteriormente colocados em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Este procedimento se faz necessário para eliminar a umidade dos cadinhos e não afetar a massa da amostra. Após a primeira pesagem dos cadinhos, estes retornaram a mufla por mais uma hora, e assim retirados para resfriar no dessecador, este processo foi repetido até que a massa do cadinho não variasse mais de 0,3 mg.

Para determinar o teor de cinzas, foram utilizadas as mesmas amostras da determinação do material volátil  $0,5 \pm 0,1$  g de cana-energia, secas previamente. Os cadinhos e as amostras foram pesados inicialmente e foram colocados na mufla por 3 horas. Seguidamente, as amostras foram retiradas e colocadas no dessecador até atingir a temperatura ambiente, e posteriormente foram pesadas.

Este processo foi repetido, usando tempos de residência de 1 hora na mufla, até conseguir uma variação na massa menor que 0,3 mg. Para determinação da porcentagem de cinzas aplicou-se a Equação 3.20:

$$\% \text{ TC} = \frac{(m_{\text{cinzas}} - m_c)}{(m_{bc} - m_c)} \times 100 \quad (3.20)$$

onde

TC é o teor de cinzas, [%]

$m_{bc}$  a massa da biomassa e do cadinho, [g]

$m_c$  a massa do cadinho, [g]

- **Determinação do teor de carbono fixo**

Finalmente, o carbono fixo é determinado pela diferença entre a composição anterior, conforme apresentado na Equação 3.21:

$$\% \text{ TCF} = 100 - \% \text{ TMV} - \% \text{ TC} \quad (3.21)$$

onde

TCF é o teor de carbono fixo, [%]

TMV é o teor de materiais voláteis, [%]

TC é o teor de cinzas, [%]

### 3.4 Análise da decomposição térmica e modelagem cinética de reação

#### 3.4.1 Análise de decomposição térmica através da termogravimetria

Os testes termogravimétricos foram realizados em balança termogravimétrica (Shimadzu, TGA-50, Japão) do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ. O equipamento possui programação controlada de temperatura e registra a variação da massa em função do tempo e da temperatura. A incerteza das medidas é de 0,0001 mg.

A massa utilizada de amostra *Saccharum spontaneum* L. foi aproximadamente 10 mg para evitar gradientes de transferência de massa e calor. As amostras foram submetidas a uma programação controlada de temperatura de aprox. 24 °C até 900 °C em um porta-amostra de alumina (condutividade térmica a 300 K de 36 W/mK) de 5 mm de diâmetro e 4,5 mm de profundidade. Os tamanhos de partícula usados, foram de 138,2 µm, 246,4 µm, 501,59 µm e

com taxas de aquecimento de 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min como se apresenta na Tabela 3.2.

O gás inerte utilizado foi Nitrogênio de 99,996 % de pureza (4.6 FID), White Martins Gases Industriais Ltda (Praxair), com vazão de 50 ml/min. Na Tabela 3.1 apresenta as condições gerais experimentais para os dados termogravimétricos.

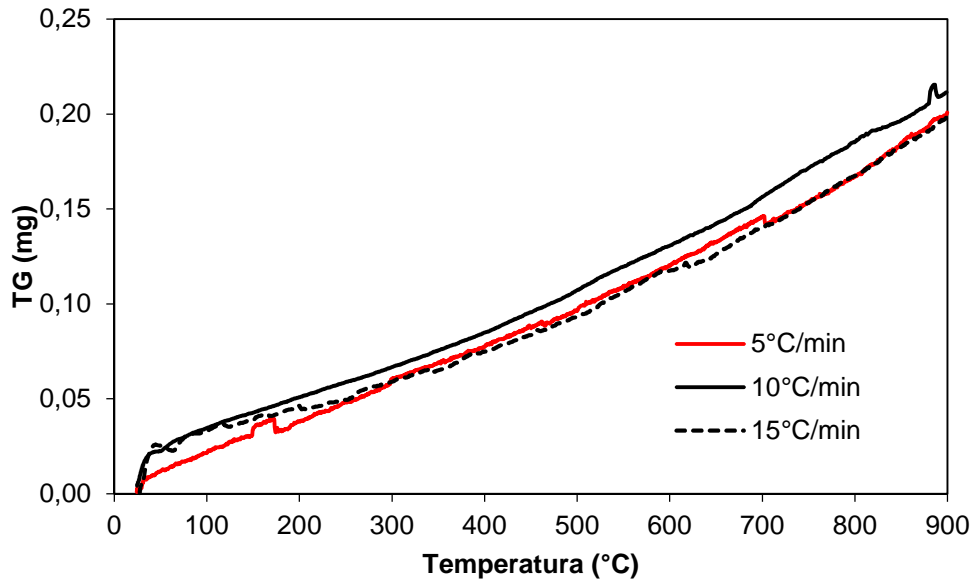
Tabela 3.2 Condições experimentais aplicados às análises termogravimétricas

Biomassa	Diâmetro (µm)	Taxa (°C/min)	Massa (mg)
<i>Saccharum spontaneum</i> Linnaeus	138,2	5	9,964
		10	10,340
		15	10,220
	246,4	5	10,180
		10	10,270
		15	10,120
	501,6	5	10,300
		10	10,140
		15	11,510

Para desenvolver os experimentos, primeiramente devem ser obtidas as linhas base referentes às curvas do porta-amostra vazio, onde é submetido nas mesmas condições (gás inerte, vazão, intervalo de temperatura e taxa de aquecimento) que foram estabelecidas para a biomassa. Três portas-amostras foram mensuradas a fim de verificar a diferença de fabricação, obtendo o seguinte uma massa média de 175,72 mg  $\pm$  3,66 (V= 70 µl). Esta medida não é levada em consideração na obtenção das linhas de base, pois o equipamento é tarado no início da corrida. Na Figura 3.7 apresentam-se as curvas termogravimétricas das linhas bases para o porta-amostra de alumina. Os valores obtidos demonstram a pouca influência na dilatação do material na faixa de temperatura aplicada.



Figura 3.7 Curvas termogravimétricas das linhas bases para o porta-amostra de alumina  
(Adaptado de Baroni, 2015)



A partir das curvas termogravimétricas obtidas, calcula-se a perda de massa para cada faixa de temperatura usando a Equação 3.22:

$$\%m = \frac{m_{T1} - m_{T2}}{m_0} \times 100 \quad (3.22)$$

sendo

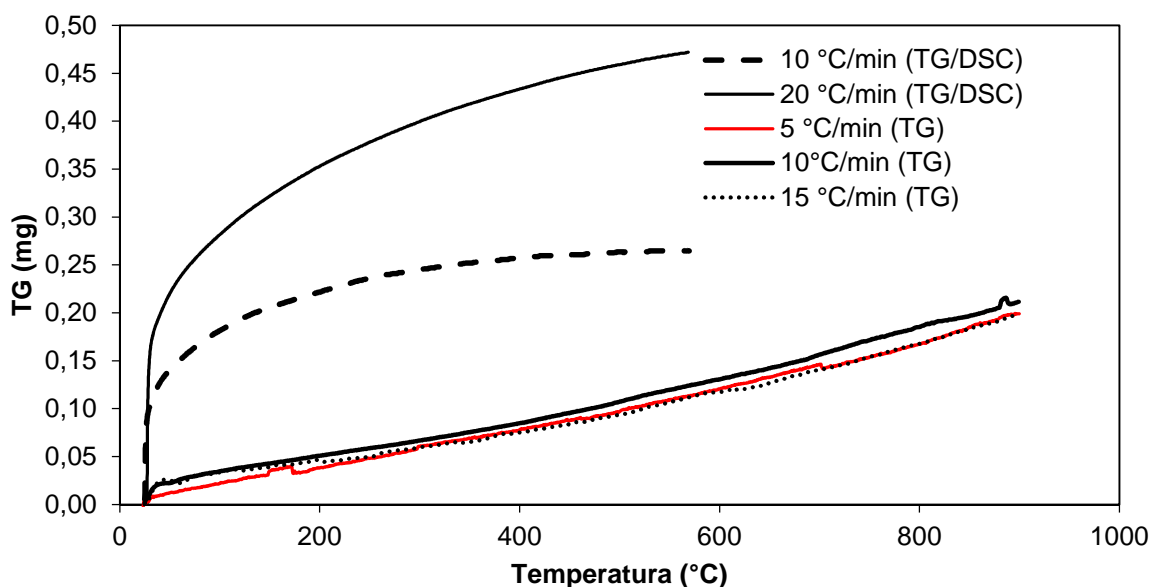
- $m$  a porcentagem de perda de massa, [%]
- $m_{T1}$  a massa na temperatura menor da faixa escolhida, [g]
- $m_{T2}$  a massa na temperatura maior da faixa escolhida, [g]
- $m_0$  a massa inicial utilizada na termogravimetria, [g]

### 3.4.2 Comparativo na decomposição térmica através da TG e TG/DSC

Duas técnicas de termogravimetria foram comparadas a fim de verificar sua reprodutibilidade na coleta de dados na decomposição da biomassa. Os equipamentos utilizados foram: analisador de termogravimetria (TG) desenvolvido pela Shimadzu e o analisador de termogravimetria simultâneo ao calorímetro diferencial de varredura (TG/DSC) desenvolvido pela Mettler (Schwerzenbach, Suíça).

Inicialmente foram quantificados os brancos/calibração (Figura 3.8) com um cadinho de alumina sem tampa conforme descrito no item 3.4.1 para as taxas de aquecimento de 5 °C/min -15 °C/min (TG) e 10 °C/min e 20 °C/min (TG/DSC). Nesta figura observa-se que há um ganho diferencial significativo entre das curvas e seus valores mássicos, visto que estas linhas foram obtidas pelo mesmo material composto do cadinho, lembrando que o cadinho possui aproximadamente 175 mg. Em caso de não conhecimento destas linhas poderá acarretar em desvios nas curvas das massas remanescentes de decomposição. Deixa-se a sugestão de uma investigação mais aprofundada das diferenças entre as técnicas.

Figura 3.8 Curvas termogravimétricas das linhas bases para o porta-amostra de alumina para as duas técnicas analisadas



### 3.4.3 Modelagem cinética da decomposição da cana-energia

Com a análise termogravimétrica é possível determinar a variação da massa em função de temperatura, assim desconsiderando outros fenômenos de transferência de massa e definindo em termos cinéticos, a taxa de conversão está definida como o produto de da constante da velocidade multiplicado por uma função  $f(\alpha)$  que é dependente do mecanismo de reação de cada processo.

O fator  $k$  será definido pela equação de Arrhenius que é dependente da temperatura, como é apresentado na Equação 3.23.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3.23)$$

A análise cinética deverá ter definido alguns parâmetros como o número de reações ou caminhos de reação, o que quer dizer que para o caso da pirólise de biomassa considera-se uma reação global definida por quatro reações em paralelo que correspondem aos compostos de maior proporção como são os extrativos, a celulose, hemicelulose e lignina. A principal suposição para descrever a cinética é que cada reação é independente e não são afetadas umas pelas outras, portanto a reação global será a soma dessas reações.

A função  $f(\alpha)$  neste caso será definida como as Equações 3.24 e 3.25, considerando de n-ésima ordem para o mecanismo de reação.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3.24)$$

onde

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (3.25)$$

Sendo

$\alpha$	a massa adimensional, [-]
$m_0$	a massa inicial da amostra, [g]
$m$	a massa da amostra para cada temperatura ou tempo, [g]
$m_f$	a massa final da biomassa, [g]

A análise termogravimétrica permite conhecer o valor de  $\alpha$  assim como o valor da taxa de perda de massa no tempo, mas precisam-se ajustar os valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação que sejam representativos do sistema.

Para poder encontrar esses parâmetros utilizou-se o método numérico de Runge-Kutta de quarta ordem, que representa teoricamente a taxa de variação de massa no tempo usando a Equação 3.23.

Assim, usando diferença de quadrados apresentado na Equação 3.2 entre os valores experimentais e os valores teóricos, ajustam-se os valores respectivos de energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação.

Finalmente, é necessário considerar que este método é usado para cada um dos componentes da biomassa (extrativos, hemicelulose, celulose, e lignina) e a cinética global estará dada pela soma de cada uma das taxas vezes a fração de cada componente como é apresentado na Equação 3.26.

$$\frac{d\alpha}{dt} = x_a \frac{d\alpha_a}{dt} + x_c \frac{d\alpha_c}{dt} + x_h \frac{d\alpha_h}{dt} + x_l \frac{d\alpha_l}{dt} \quad (3.26)$$

sendo:

- $x_a$  é a fração de açúcares
- $x_h$  a fração de hemicelulose
- $x_c$  é a fração de celulose
- $x_l$  a fração de lignina
- $\alpha_a$  a massa adimensional de extrativos
- $\alpha_h$  a massa adimensional de hemicelulose
- $\alpha_c$  a massa adimensional de celulose
- $\alpha_l$  a massa adimensional de lignina

### 3.5 Determinação do calor específico

Neste processo mediu-se a diferença de energia fornecida à substância e de um material de referência em função da temperatura como é indicado na ASTM E1269-11 (*Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry*). Para esta análise foi utilizado o equipamento TG/DSC Mettler Toledo do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min até atingir 600 °C, em atmosfera de nitrogênio de alta pureza (99,99 %) a uma vazão de 50 ml/min.

Com essas condições, foi construída a curva de fluxo de calor do cadinho vazio, e repetindo o mesmo procedimento, é obtido o fluxo de calor para a amostra de referência Safira sintética ( $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) em disco (10 mg) e para a amostra da cana-energia.

Com as três curvas o calor específico da amostra é determinado conforme a Equação 3.27:

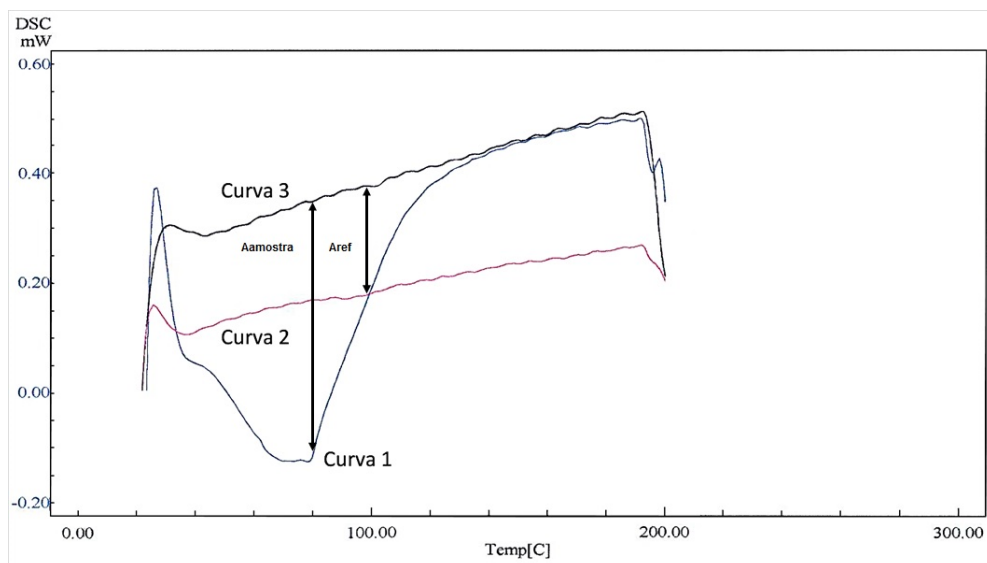
$$c_p = \frac{m_{ref}}{m_{amostra}} \frac{A_{ref}}{A_{amostra}} c_{p,ref} \quad (3.27)$$

na qual,

$c_p$	é o calor específico, [kJ/g K]
$m_{ref}$	a massa de referência, [g]
$m_{amostra}$	a massa da amostra, [g]
$A_{ref}$	a amplitude da curva de referência em relação com a linha base, [mW]
$A_{amostra}$	a amplitude da curva da amostra em relação com a linha base, [mW]
$c_{p,ref}$	o calor específico da referência, [kJ/g K]

Na Figura 3.9 apresenta-se um exemplo da metodologia do cálculo do calor específico, realizando as diferenças nas amplitudes entre a substância de referência e a linha base e a amostra com a substância de referência.

Figura 3.9 Método de cálculo do calor específico de bagaço de cana de açúcar *Saccharum officinarum* Linnaeus (adaptado de Matos, 2011)



### 3.6 Determinação da entalpia de vaporização e de reação

#### 3.6.1 Equações do cálculo da entalpia

Aproveitando as medidas de fluxo de calor em relação à temperatura fornecidas pela técnica de DSC (Apêndice B, Figura B.4 e B.5) às temperaturas até 600°C, foi analisada a entalpia de reação ( $H$ ). Na Figura 3.10 apresentam-se os processos de secagem e pirólise da cana-energia e os calores envolvidos, sendo estes: aquecimento e vaporização (faixa de 25 °C-150 °C), assim como aquecimento e reação de decomposição (faixa de 150 °C-600 °C), respectivamente.

Figura 3.10 Etapas de transferência de calor no processo de secagem e pirólise

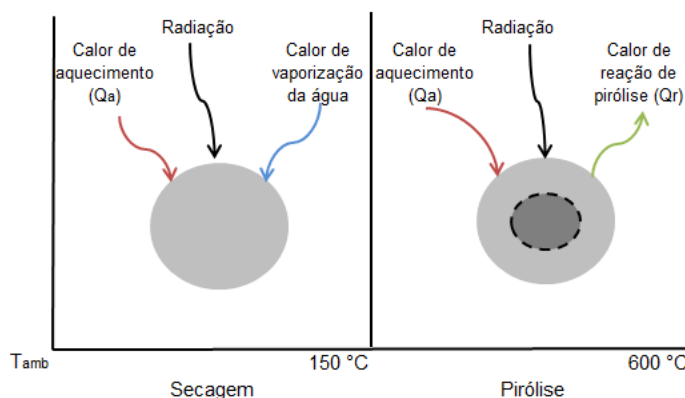
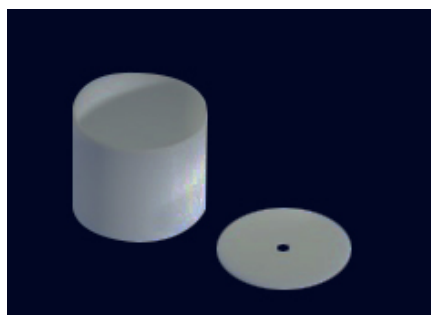


Figura 3.11 Cadinho e tampa de alumina normalmente aplicados nos testes de TG/DSC



Os experimentos de DSC foram realizados em um cadinho sem tampa (Figura 3.11) a fim de evitar a evaporação e difusão dos voláteis primários, reduzindo a possível formação de carvão secundário, o qual pode afetar o valor de entalpia de reação de pirólise. Isso não

implica em dizer que não existirá um efeito de radiação afetando as curvas do fluxo de calor (CHEN *et al.*, 2014).

Estes resultados são denominados como calor experimental do DSC ( $Q_{DSC}$ ) que representa o conjunto de calores envolvidos durante o intervalo de temperatura aplicada (25 °C-600°C) (CHEN *et al.*, 2014; RATH *et al.*, 2003).

Seguidamente, foi calculado o fluxo de calor de aquecimento teórico ( $Q_a$ ), utilizando a metodologia descrita por Rath *et al.* (2003) apresentada no capítulo da revisão bibliográfica. Esta metodologia é composta pelas Equações 2.9 a 2.13. O fluxo de calor de aquecimento foi calculado mediante a Equação 2.9

$$Q_a = [1 - X(T)]Q_{bio,a} + X(T)Q_{re,a} \quad (2.9)$$

sendo este dependente da conversão ( $X$ ), o calor de aquecimento da biomassa ( $Q_{bio,a}$ ) e o calor de aquecimento do resíduo final ( $Q_{re,a}$ ) da análise considerada. Para determinar a conversão foi utilizada a Equação 2.8.

$$X(T) = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_{re}} \quad (2.8)$$

na qual:  $X(T)$  é conversão em relação da temperatura,  $m_0$  é a massa inicial da amostra,  $m_T$  é a massa da amostra em uma temperatura qualquer  $T$ ,  $m_{re}$  é a massa residual da decomposição da biomassa.

Para calcular o calor de aquecimento da biomassa e do resíduo sólido final foram utilizadas as Equações 2.10 e 2.11, respectivamente.

$$Q_{bio,a} = m_i C_{p,bio} \frac{dT}{dt} \quad (2.10)$$

$$Q_{re,a} = m_{re} C_{p,re} \frac{dT}{dt} \quad (2.11)$$

onde a taxa  $dT/dt$  corresponde ao fluxo de calor dos testes sendo estes de 10 °C/min e 20°C/min.

A fim de comparar as etapas de processo de decomposição aplicou-se a Equação 2.9 para a etapa de vaporização para a faixa de temperatura entre 25 °C e 150 °C referente a calor de aquecimento da biomassa úmida.

Finalmente para obter a curva do calor da reação ( $Q_r$ ) usa-se a Equação 2.12.

$$Q_r = Q_{DSC} - Q_a \quad (2.12)$$

a qual foi usada igualmente na faixa de temperatura entre 25 °C e 150 °C referente a calor de vaporização da água da cana-energia.

Para determinar o valor da entalpia para cada processo (secagem, decomposição térmica), usou-se a Equação 2.13.

$$H = \frac{1}{m} \int_{T_1}^{T_2} Q_r dt \quad (2.13)$$

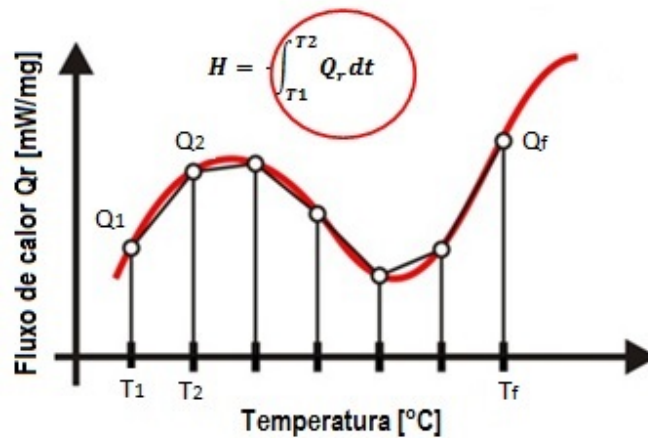
onde o fluxo de calor foi dividido pela massa correspondente a cada temperatura, antes da integração (Figura 3.12).

### 3.6.2 Método de integração numérica

Para realizar a integral da entalpia de reação (Equação 2.13) aplicou-se a regra trapezoidal que calcula a área abaixo da curva de fluxo de calor usando o *software Excel* 2010. Esse método consiste numa aproximação que representa a curva usando trapezoides com áreas proporcionais da altura dos lados vezes a base, como é apresentada na Figura 3.12.



Figura 3.12 Regra trapezoidal para cálculo de áreas abaixo das curvas (*adaptado de Tischer, 2003*)



O método de cálculo consiste nas seguintes etapas:

1. **Definir o espaçamento dos intervalos:** escolheu-se um intervalo de cinco (5) dados equivalentes a 2,5 °C entre os extremos do intervalo, e determinou-se o espaçamento utilizando a Equação 3.28:

$$h = \frac{T_5 - T_1}{N} \quad (3.28)$$

onde:

- $h$  é o espaçamento do intervalo, [°C]
- $T_1$  é a menor temperatura do intervalo, [°C]
- $T_5$  a maior temperatura do intervalo, [°C]
- $N$  o número de dados do intervalo, [-]

2. **Calcular a área de cada conjunto de pequenos trapézios:** utiliza-se a Equação 3.29 para cada intervalo escolhido

$$H_N = \frac{h}{2} \times \left( Q_1 + 2 \sum_{i=2}^4 Q_i + Q_5 \right) \quad (3.29)$$

onde

$H_N$  é a entalpia para o cada intervalo, [kJ/kg]

$Q_1$  o calor de reação correspondente a  $T_1$ , [kJ/kg s]

$\sum_{i=2}^4 Q_i$  o somatório dos calores de reação intermediários entre as temperaturas  $T_1$  e  $T_5$  [kJ/kg s]

$Q_5$  o calor correspondente a  $T_5$ , [kJ/kg s]

**3. Somatório final das áreas dos trapézios:** Após a obtenção das entalpias parciais a cada cinco (5) dados, pode-se calcular a entalpia global pelo somatório respectivo, com a Equação 3.31:

$$H = \left( \sum_{i=1}^N H_N \right) \quad (3.31)$$

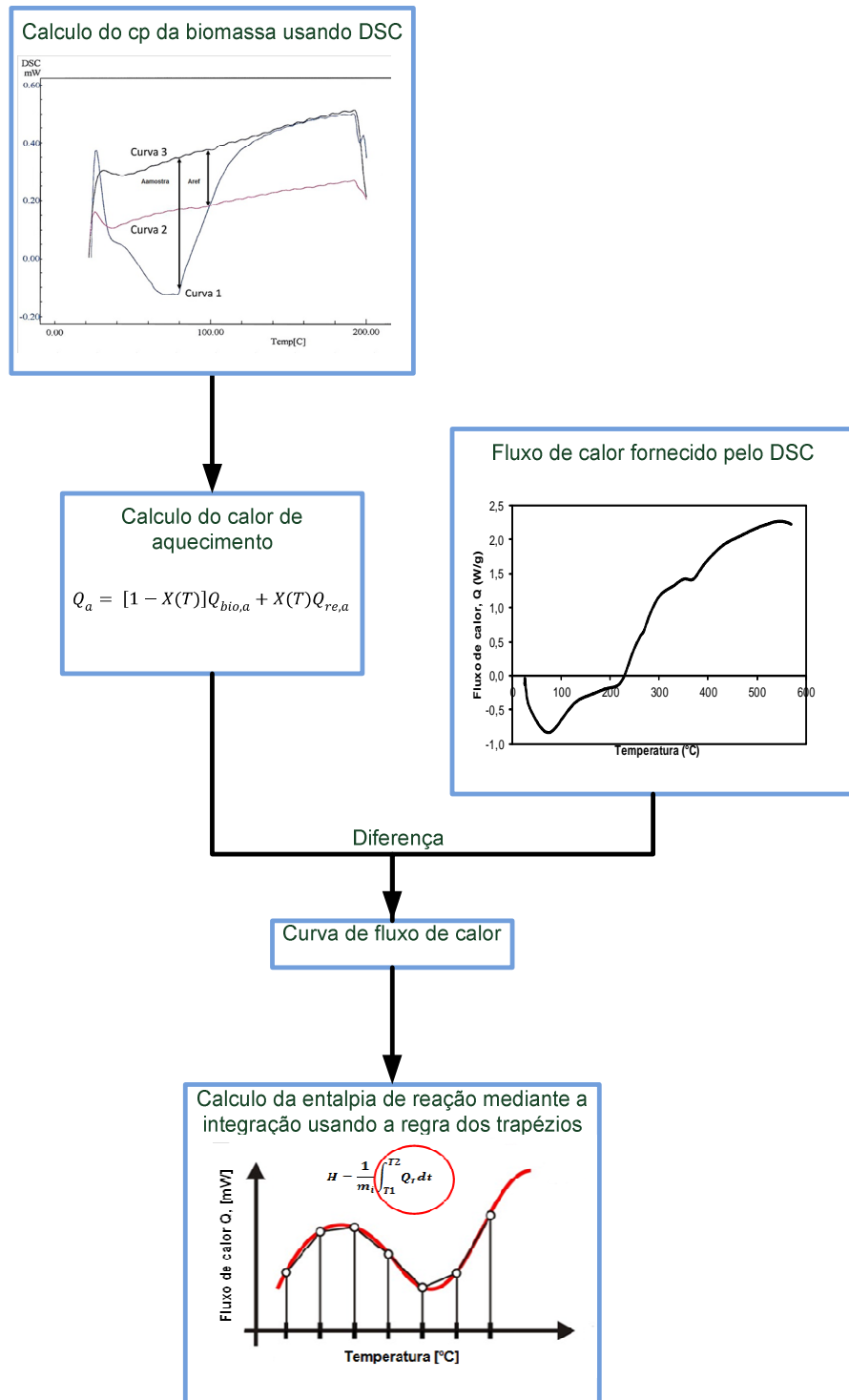
Comparativamente ao método de integração por intervalos de cinco dados (ou de 2,5 °C) aplicou-se a Equação 3.32 considerando a totalidade da integração para as temperaturas entre 150 °C e 600 °C.

$$H = \frac{600\text{ }^{\circ}\text{C} - 150\text{ }^{\circ}\text{C}}{N} \times \left( \frac{Q_{150^{\circ}\text{C}}}{2} + \sum_{i=2}^{638} Q_i + \frac{Q_{600^{\circ}\text{C}}}{2} \right) \quad (3.32)$$

sendo  $N$  o número de dados (639) entre as temperaturas de 150 °C e 600 °C e  $Q_i$  corresponde ao calor referente a cada temperatura entre a faixa estudada.

Para resumir a metodologia da determinação das entalpias de vaporização e de decomposição termica da cana-energia, apresenta-se a Figura 3.13, a qual é um esquema das principais etapas de cálculo.

Figura 3.13 Esquema de cálculo da entalpia de reação



### 3.7 Parâmetros estatísticos

#### 3.7.1 Desvio Padrão

O desvio padrão representa uma dispersão entre os dados e a sua média aritmética. Esta medida pode ser calculada mediante a Equação 3.33.

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.33)$$

sendo

$s$  é o desvio padrão, [Variável]

$y_i$  o dado experimental, [Variável]

$\bar{y}$  a média aritmética dos dados experimentais, [Variável]

O cálculo dos desvios pode ser encontrado nas medidas de umidade da biomassa *in natura*, diâmetro médio de Sauter, massa específica real, análise imediata, análise elementar, poder calorífico superior e poder calorífico inferior.

#### 3.7.2 Erro relativo absoluto

A porcentagem de erro foi calculada usando a Equação 3.34.

$$\% \epsilon = \left| \frac{y_2 - y_1}{y_2} \right| \times 100 \quad (3.34)$$

onde

$\epsilon$  é a porcentagem de erro, [%]

$y_1$  o dado experimental, [variável]

$y_2$  o dado teórico; [variável]

O cálculo dos erros pode ser encontrado nas medidas de análise elementar, análise imediata, perda de massa nas análises termogravimétricas

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Cinética de secagem da cana *Saccharum spontaneum* Linnaeus

#### 4.1.1 Curvas isotérmicas de secagem

A cana-energia por ser um material poroso, higroscópico e heterogêneo contém água nas cavidades e paredes das fibras que compõem o material (SENADEERA *et al.*, 2003). A secagem está composta por dois períodos de perda de massa. Além disso, existe uma etapa previa deste período de queda (não analisada nos testes), onde a umidade encontra-se nas cavidades, movimentado pelas forças capilares até a superfície e com o aumento de temperatura, fornecido pelo sistema de secagem, a cana energia atinge o ponto de saturação das fibras (JANKOWSKY e SANTOS, 2004).

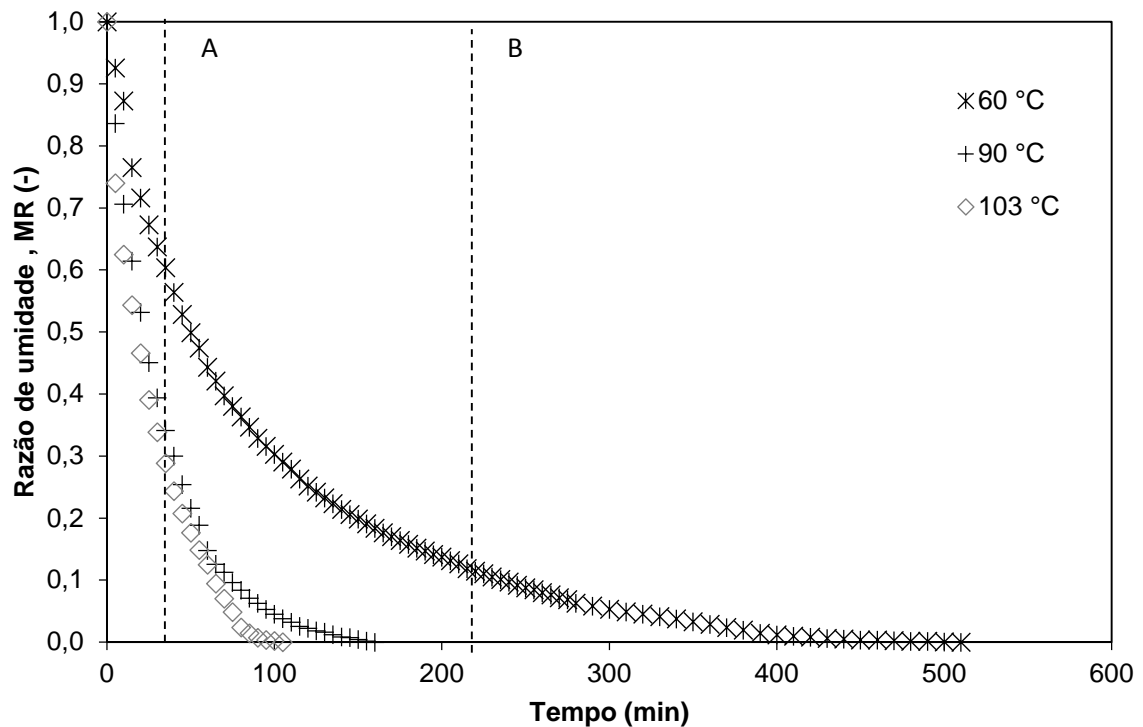
Uma vez que a cana-energia possua o ponto de saturação, começam os períodos de perda de umidade que são analisados com a metodologia deste trabalho e apresentados na Figura 4.1. A linha pontilhada “A” na Figura 4.1 divide os dois períodos de queda das temperaturas de 90°C e 103°C, a linha pontilhada “B” divide os períodos de queda da temperatura de 60°C.

Na região de secagem analisada, existe um movimento interno da umidade compreendido pelo fluxo líquido, a difusão do vapor da água, e as moléculas de água que estão ligadas por pontes de hidrogênio nas paredes das fibras. Na segunda etapa, aumenta-se a resistência interna à secagem implicando em uma diminuição da taxa de secagem até atingir a umidade de equilíbrio.

A variável temperatura influenciou diretamente sobre a perda de umidade no processo de secagem e com isso houve consideravelmente uma redução no tempo de equilíbrio da amostra. Por isso, a secagem em 103°C leva aproximadamente 100 minutos de estabilização, em 90°C aproximadamente 150 minutos, na temperatura de 60°C são aproximadamente 500 minutos e na de 30°C são aproximadamente 3500 minutos para atingir a umidade de equilíbrio.

Embora o tempo de secagem seja menor em relação ao aumento da temperatura, as diferenças entre as curvas são menores, por exemplo entre a curva da temperatura de 90°C e 103°C, não existe uma diferença significativa no tempo de secagem, o que denota que o processo pode ser otimizado em termos de tempo de operação.

Figura 4.1 Razão de umidade em relação ao tempo da cana *Saccharum spontaneum* Linnaeus a diferentes temperaturas



#### 4.1.2 Aplicação dos modelos semi-teóricos na cinética de secagem isotérmica

Para as curvas de secagem nas diferentes temperaturas (30 °C, 60 °C, 90 °C e 103 °C) foram analisados modelos semi-teóricos apresentados na Tabela 2.1. Na Figura 4.2 apresentam-se os resultados da razão de umidade em função do tempo para as temperaturas de 30°C e 60°C com os respectivos modelos semi-teóricos aplicados. Os modelos de um termo (Lewis, 1921; Page, 1949; Henderson e Pabis, 1961; Logarítmico, 2005) para estas temperaturas, são apresentados na Figura 4.2 (a) e (c), e os modelos de dois termos (Dois termos (1986), dois termos exponenciais (1979) e aproximação da difusão (2001)) são expostos na Figura 4.2 (b) e (d). Na continuação da Figura 4.2 apresentam-se os resultados da razão de umidade em função do tempo para as temperaturas de 90°C e 103°C e os modelos semi-teóricos aplicados. Os modelos de um termo para estas temperaturas são apresentados na Figura 4.2 (e) e (g), e os modelos de dois termos na Figura 4.2 (f) e (h).

Os modelos semi-teóricos de um termo apresentam uma alta tendência a sobre-estimar os valores experimentais finais da razão de umidade das temperaturas de 30 °C e 60°C como

se pode observar na Figura 4.2 (a) e (c). Esse mesmo comportamento apresenta-se na temperatura de 30 °C e aplicando os modelos de dois termos. Para as temperaturas de 90 °C e 103 °C, as diferenças entre as curvas são mínimas, indicando que os modelos apresentam maior acurácia nestas temperaturas para a cana *Saccharum spontaneum* Linnaeus.

Apesar de todos os modelos semi-teóricos representarem satisfatoriamente os resultados para as temperaturas analisadas, fisicamente pode-se dizer que os modelos de dois termos ao estar baseados na lei de Fick, permitem uma melhor descrição da secagem, já que este processo está governado pela difusão da água através do material.

Figura 4.2 Razão de umidade MR em função do tempo teórico e experimental da Cana-Energia

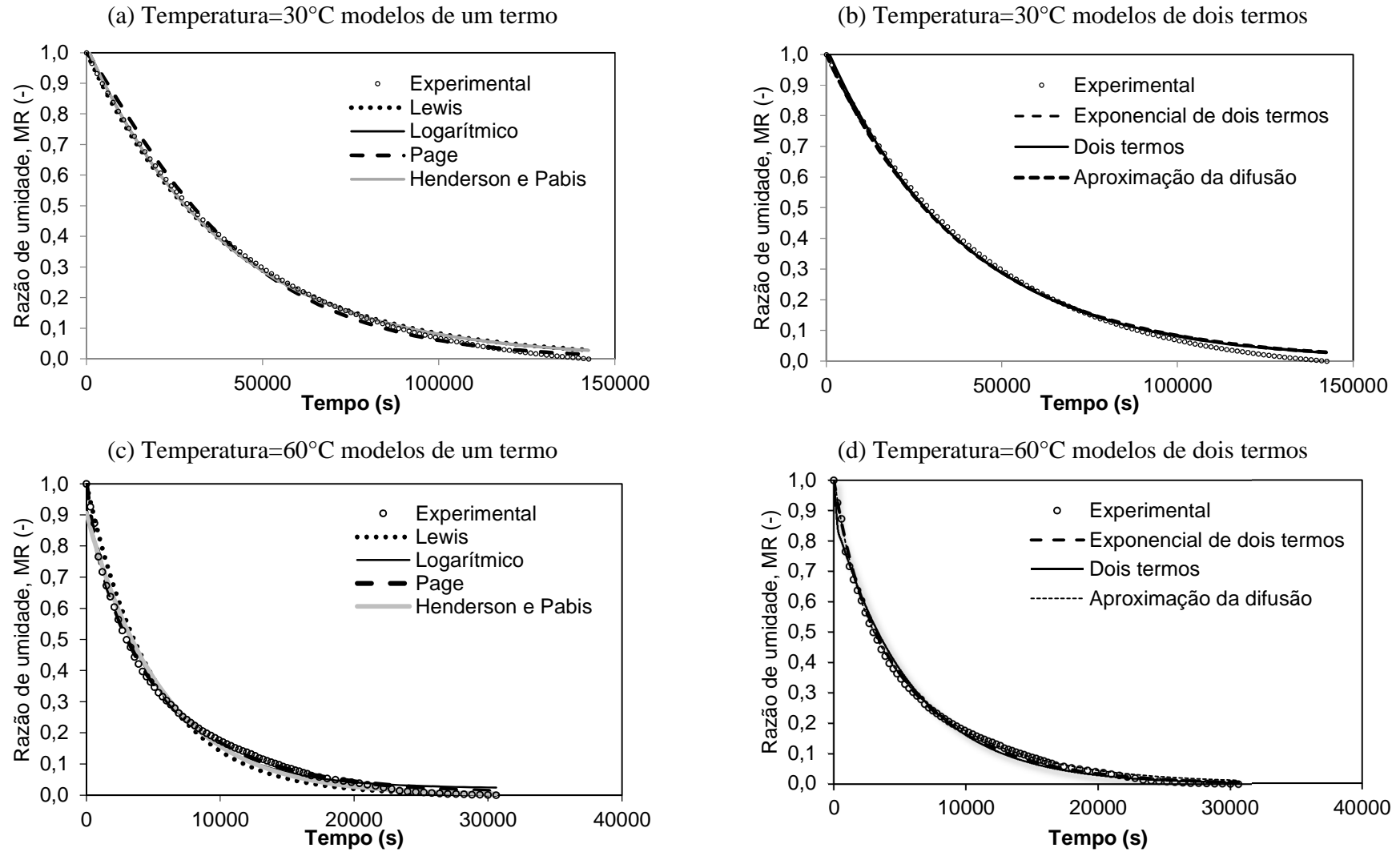
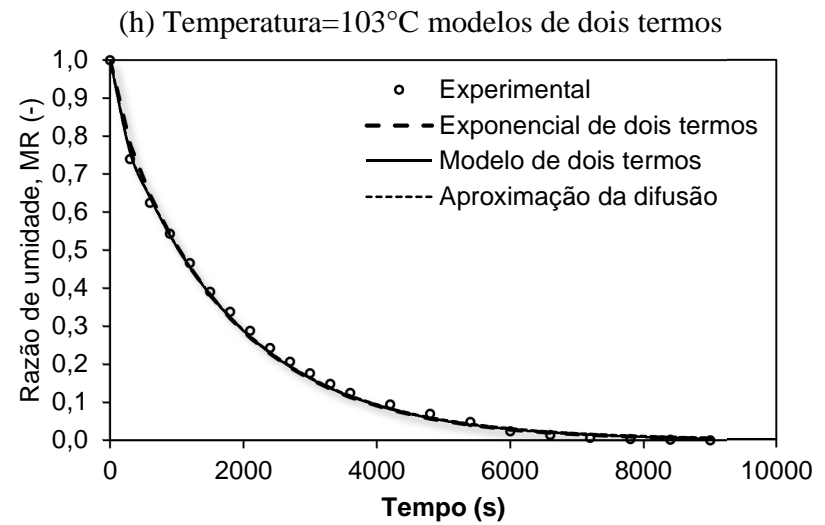
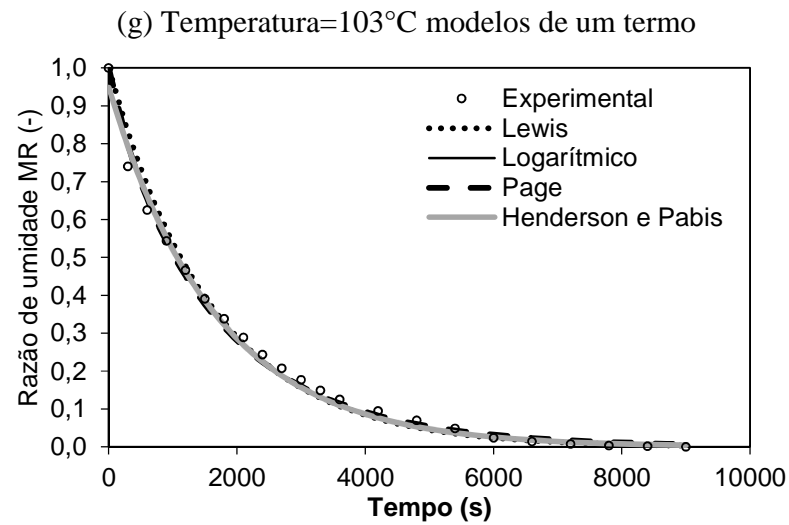
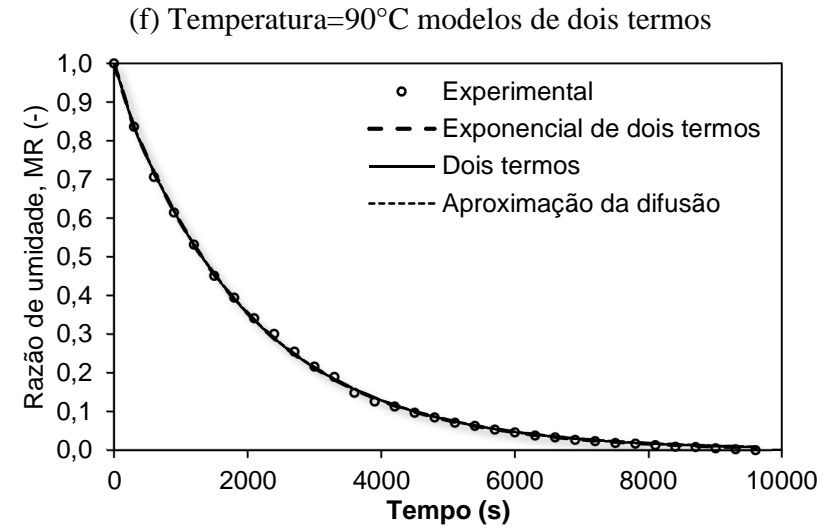
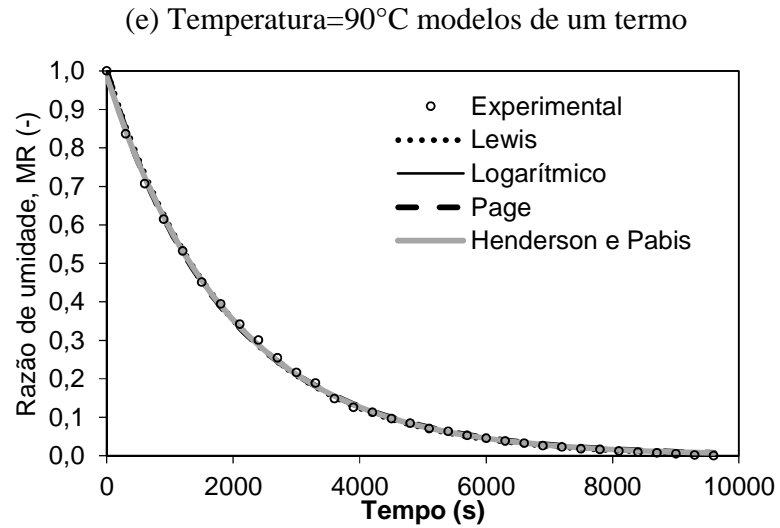




Figura 4.2 (continuação) Razão de umidade MR em função do tempo teórico e experimental da Cana-Energia



### 4.1.3 Cálculo do erro de ajuste de modelos semi-teóricos

Para medir o erro dos modelos cinéticos teóricos em relação aos dados experimentais, foram usadas as Equações 3.3 e 3.4, correspondentes ao coeficiente de determinação e a raiz do erro quadrático médio. Todos os valores do coeficiente de determinação ultrapassaram 0,99 indicando um ajuste satisfatório aos modelos semi-teóricos para representar as cinéticas de secagem da Cana-Energia como está apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Coeficiente de correlação e raiz do erro quadrático médio para cada um dos modelos cinéticos aplicados na secagem da Cana-Energia *in natura*

Modelo	T(°C)	R <sup>2</sup>	RMSE
Lewis	30	0,9987	2,37E-04
	60	0,9914	1,09E-03
	90	0,9993	5,51E-05
	103	0,9936	7,50E-04
Logarítmico	30	0,9981	1,95E-04
	60	0,9915	4,67E-04
	90	0,9994	3,90E-05
	103	0,9941	4,57E-04
Page	30	0,9981	2,39E-04
	60	0,9983	9,97E-05
	90	0,9994	3,98E-05
	103	0,9941	3,50E-04
Henderson & Pabis	30	0,9981	1,95E-04
	60	0,9903	5,69E-04
	90	0,9994	3,90E-05
	103	0,9941	4,57E-04
Modelo de dois termos	30	0,9981	1,95E-04
	60	0,9925	4,31E-04
	90	0,9997	2,53E-05
	103	0,9986	1,16E-04
Modelo exponencial de dois termos	30	0,9988	2,39E-04
	60	0,9981	1,30E-04
	90	0,9997	2,53E-05
	103	0,9977	1,90E-04
Aproveitamento da difusão	30	0,9987	2,37E-04
	60	0,9992	5,06E-05
	90	0,9997	2,53E-05
	103	0,9986	1,16E-04

#### 4.1.4 Determinação da energia de ativação e fator pré-exponencial a partir dos modelos semi-teóricos

O parâmetro  $k$  dos modelos semi-teóricos de Lewis (1921), Logarítmico (2005) e Henderson e Pabis (1961) apresentados na Tabela 2.1, pode-se definir como uma constante de velocidade que depende da temperatura e pode-se representar pela constante utilizada na Lei de Arrhenius, (Equação 2.6). Assim, mediante a linearização da constante de Arrhenius em função da temperatura, determinou-se a energia de ativação que representa a energia necessária que as partículas devem atingir para que aconteça a secagem do material.

Na Tabela 4.2 encontram-se os resultados obtidos de energia de ativação e fator pré-exponencial calculados com os modelos semi-teóricos Lewis (1921), Logarítmico (2005) e Henderson e Pabis (1961). Com esses modelos, o resultado da energia de ativação encontra-se numa faixa de 41,52 kJ/mol – 42,14 kJ/mol.

Tabela 4.2 Parâmetro  $k$  dos modelos semi-teóricos, fator pré-exponencial e energia de ativação para a cana-energia

Modelo semi-teórico	T (°C)	$k$ (s <sup>-1</sup> )	A(s <sup>-1</sup> )	E (kJ/mol)	R <sup>2</sup>
Henderson e Pabis	30	2,54 x10 <sup>-5</sup>	465,59	41,74	0,975
	60	1,75 x10 <sup>-4</sup>			
	90	5,13 x10 <sup>-4</sup>			
	103	6,00 x10 <sup>-4</sup>			
Logarítmico	30	2,54 x10 <sup>-5</sup>	440,72	41,52	0,992
	60	1,91 x10 <sup>-4</sup>			
	90	5,13 x10 <sup>-4</sup>			
	103	6,00 x10 <sup>-4</sup>			
Lewis	30	2,49 x10 <sup>-5</sup>	440,72	42,14	0,964
	60	2,00 x10 <sup>-4</sup>			
	90	6,00 x10 <sup>-4</sup>			
	103	9,00 x10 <sup>-4</sup>			

O modelo que apresentou um melhor ajuste da linearização foi o modelo logarítmico que indica uma energia de ativação de 41,52 kJ/mol e um fator pré-exponencial de 440,72 s<sup>-1</sup> com um fator de determinação de 0,992 .

A fim de comparação, na literatura apresentam-se diferentes valores de energia de ativação para diversos materiais, por exemplo: energias de ativação menores da obtida para a cana-energia, 17,97 kJ/mol para resíduo de azeitonas (AKGUN e DOYMAZ , 2005), 19,82

kJ/mol para resíduos vegetais de mercado (LOPEZ *et al.*, 2000), 29,56 kJ/mol para milho (DOYMAZ e PALA, 2003) e energia de ativação maior como é o caso de 54,9 kJ/mol para alho (MADAMBA, DRISCOLL e BUCKLE, 1996).

#### 4.1.5 Determinação da energia de ativação e fator pré-exponencial utilizando a 2ª Lei de Fick

Para fins de comparação das energias de ativação e fator pré-exponencial da cinética de secagem encontrados com os modelos semi-teóricos, foi realizado o cálculo dos mesmos parâmetros usando a dependência da difusividade efetiva com a temperatura.

O coeficiente de difusividade efetiva indica a dificuldade que possui a água para se difundir entre o material e pode-se usar para realizar a estimativa do tempo necessário para obter determinado teor de umidade. Para obter a difusividade efetiva foi usada a Equação 2.5 e os resultados são apresentados na Tabela 4.3 que correspondem à difusividade efetiva para cada temperatura analisada.

Tabela 4.3 Difusividade efetiva para cada temperatura de secagem

Temperatura de secagem (°C)	Difusividade efetiva (m <sup>2</sup> /s)
30	2,56 x 10 <sup>-10</sup>
60	1,41 x 10 <sup>-9</sup>
90	4,36 x 10 <sup>-9</sup>
103	5,18 x 10 <sup>-9</sup>

Utilizando a equação de tipo Arrhenius para descrever a relação da difusividade efetiva com a temperatura, foram encontrados valores de 39,9 kJ/mol para a energia de ativação e 2,14 x 10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>/s para o fator pré-exponencial. Os resultados obtidos aplicando a difusividade efetiva apresentaram uma diferença de 6% inferior aos modelos anteriormente apresentados (Tabela 4.2).

## 4.2 Caracterização física, química e térmica

### 4.2.1 Determinação do teor de umidade da biomassa *in natura* - pedaços e moído

Na Tabela 4.4 apresentam-se os resultados da caracterização da cana *Saccharum spontaneum* Linnaeus. O teor de umidade da biomassa em estudo é menor do que a umidade média das espécies de cana para a produção de açúcar e etanol, que estão numa faixa de 69,3-72,5% em diferentes países (REIN, 2007; WONG SAK HOI, 2013; NAWI NAZMI MAT, 2014), isso acontece pelas características da espécie cujo objetivo é que seja mais fibroso para o aproveitamento energético.

Após a secagem das amostras cilíndricas (4 cm - 6 cm de comprimento, 1 cm de diâmetro), a moagem foi realizada e seca aplicando a mesma metodologia por 24 horas a 103 °C. Isso se fez necessário para facilitar a separação do material por peneiramento, devido principalmente da quantidade de açúcar presente na amostra.

Tabela 4.4 Resultados obtidos da caracterização da cana *Saccharum spontaneum* Linnaeus

Propriedade	Unidade	Grandeza	Desvio padrão (-)
<b><i>Material em pedaços cilíndricos (4-6 cm de comprimento, 1cm de diâmetro)</i></b>			
Umidade inicial <i>in natura</i>	% m/m (Base úmida)	48,8	±0,96
<b><i>Material moído</i></b>			
Diâmetro de partícula	µm	138,2	±10,4
		246,4	±6,3
		501,6	±2,7
Massa específica real*	kg/m <sup>3</sup>	1424,3	±1,5
Massa específica aparente (d <sub>cil</sub> = 1 cm)	kg/m <sup>3</sup>	785	--

\*Diâmetro de referência de 246,4 µm

### 4.2.2 Determinação da análise granulométrica e diâmetro médio das partículas

A Figura 4.3, Figura 4.4 e Figura 4.5 estão apresentadas as distribuições granulométricas após a moagem para cada diâmetro médio de Sauter das partículas,

conforme: 138,2  $\mu\text{m}$ , 246,4  $\mu\text{m}$  e 501,6  $\mu\text{m}$ , respectivamente. As distribuições granulométricas da cana-energia estão também apresentadas no Apêndice A juntamente com as médias das duplicatas realizadas após a moagem e seleção das peneiras.

Na Figura 4.3 e Figura 4.4 observa-se que os menores diâmetros médios de 138,2  $\mu\text{m}$  e 246,4  $\mu\text{m}$ , respectivamente, apresentaram uma pequena dispersão, havendo uma sobreposição entre estes abaixo de 358,5  $\mu\text{m}$ . Esta dispersão pode ter ocasionado uma influência na amostragem dos ensaios de TG e DSC. No diâmetro maior (Figura 4.5), a dispersão foi menor indicando que uma fração composta de 83 % do tamanho central de 510  $\mu\text{m}$ .

Figura 4.3 Distribuição granulométrica para o diâmetro médio de 138,2  $\mu\text{m}$

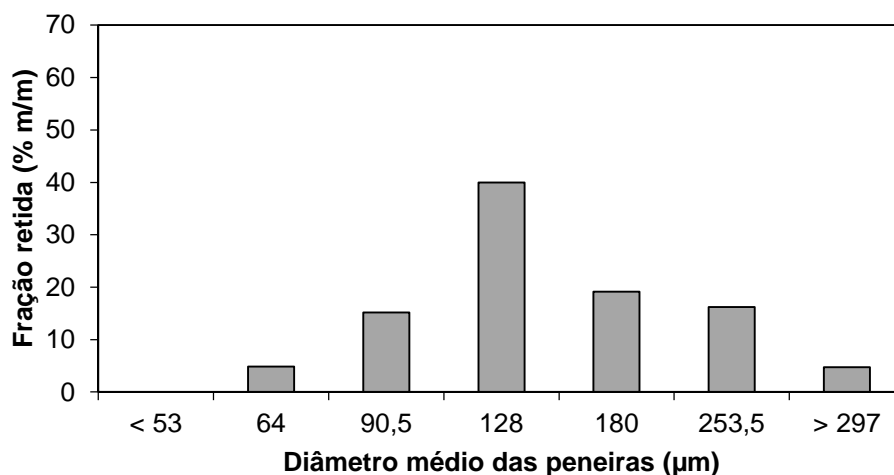


Figura 4.4 Distribuição granulométrica para o diâmetro médio de 246,4  $\mu\text{m}$

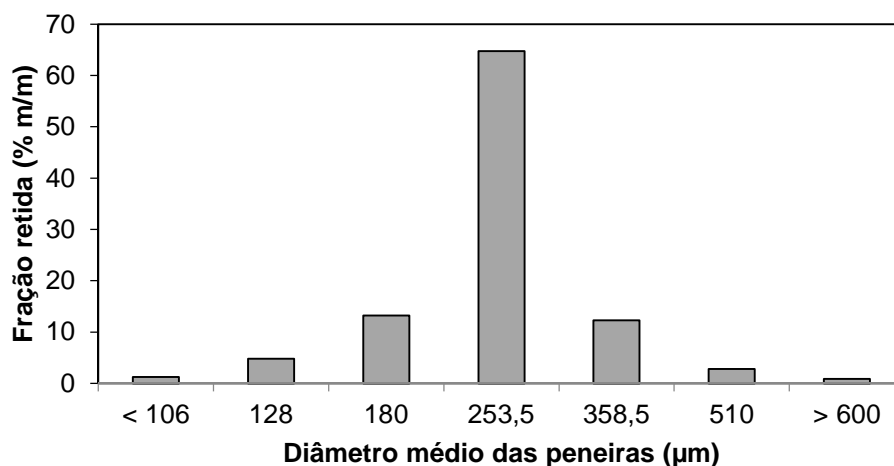
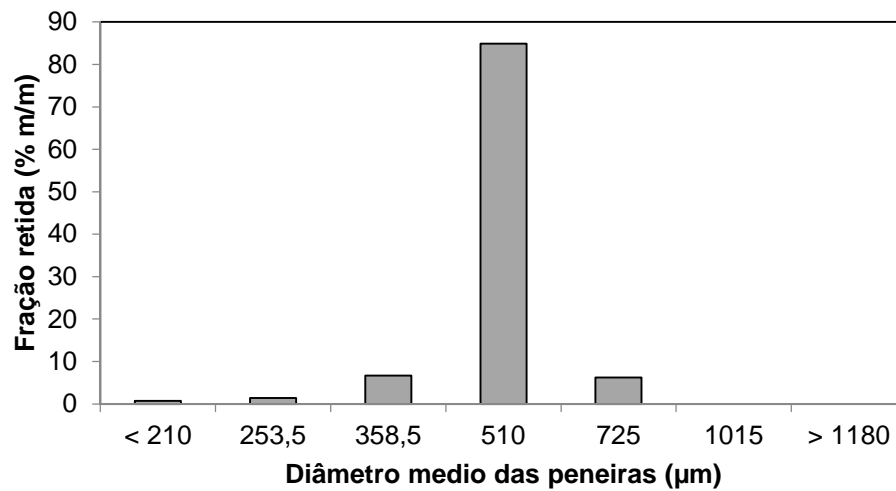


Figura 4.5 Distribuição granulométrica para o diâmetro médio de 501,6  $\mu\text{m}$



#### 4.2.3 Determinação da massa específica real e aparente

A massa específica real da cana-energia foi determinada com a metodologia do item 3.3.4. O resultado obtido foi de  $1424,3 \pm 1,5 \text{ kg/m}^3$  para o diâmetro de partícula de  $246 \mu\text{m}$ , o qual é comparável com os dados apresentados por Farias (2012), onde o autor obteve uma massa específica real de  $1462,6 \pm 7,10 \text{ kg/m}^3$  para bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) de diâmetro de partícula de  $500 \mu\text{m}$ .

A massa específica aparente foi medida de acordo com o item 3.3.5 para uma partícula cilíndrica de 1 cm de diâmetro e 1 cm de comprimento obtendo resultado de  $785 \text{ kg/m}^3$ . Este valor possui a mesma ordem de grandeza da massa específica da palha de cana-de-açúcar reportada por Higuchi *et al.* (2015) onde obteve um resultado de  $601 \text{ kg/m}^3$  para o diâmetro de partícula de  $1015 \mu\text{m}$ . (HIGUCHI, RUEDA-ORDÓÑEZ e TANNOUS, 2015)

#### 4.2.4 Determinação da análise elementar

Na Tabela 4.5 apresentam-se os resultados da análise elementar da cana-energia para diâmetro de  $246,4$ . Estes valores são similares aos apresentados para o bagaço de cana-de-açúcar por Santos *et al.* (2012), com exceção do nitrogênio que apresentou uma diferença máxima de 429 %, mostrando uma particularidade entre as biomassas.

Tabela 4.5 Análise elementar da cana *Saccharum spontaneum* L. para o diâmetro de partícula de 246,4  $\mu\text{m}$

Autor	$\bar{d}_p$ ( $\mu\text{m}$ )	Fração (%)				
		Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Cinzas	Oxigênio
Presente trabalho	246,4	43,53 $\pm$ 0,16	6,33 $\pm$ 0,00	0,08 $\pm$ 0,00	1,44 $\pm$ 0,09	48,62 $\pm$ 0,16
Santos <i>et al.</i> (2012)	<350	45,78	5,72	0,44	8,34	-
	350-1180	45,99	5,78	0,45	2,93	-
	1180-2000	47,32	5,91	0,38	1,43	-

#### 4.2.5 Determinação do poder calorífico superior e inferior

Na Tabela 4.6 apresentam-se os resultados do poder calorífico superior (*PCS*) e o poder calorífico inferior (*PCI*) para a cana-energia de diâmetro de 246,4  $\mu\text{m}$ .

Tabela 4.6 Poder calorífico superior e inferior para a cana-energia de diâmetro de partícula de 246,4  $\mu\text{m}$

Propriedade	Unidade	Grandeza	Desvio
<i>PCS</i>	MJ/kg	17,31	$\pm$ 0,70
<i>PCI</i> - Mendeleev (1949)	MJ/kg	15,99	$\pm$ 0,16
<i>PCI</i> - Sanchez (2010)	MJ/kg	15,97	$\pm$ 0,70

Segundo dados obtidos por Farias (2012) e, Hoi e Martincigh (2013) para o bagaço de cana, o poder calorífico médio encontrado foi de 18,07 MJ/kg e 18,56 MJ/kg, respectivamente. Igualmente para o bagaço de cana-de-açúcar de diferentes países (Austrália, Cuba, Egito, México, Guadalupe, Filipina, Estados Unidos, África, Porto Rico) esta propriedade correspondeu a um valor médio de 19,25 MJ/kg (WHITE, CATALLOB e LEGENDREA, 2011).

O poder calorífico superior da cana-energia encontrado neste estudo obteve uma grandeza de 17,31 MJ/kg. Comparativamente ao bagaço de cana, o poder calorífico superior da cana *Saccharum spontaneum* L. é menor do que a média registrada para os bagaços



podendo ser explicado pelo efeito do teor de açúcares presentes na biomassa, equivalente a 23 % da composição aproximadamente. O estudo da composição desta biomassa está sendo quantificada em estudos desenvolvidos no laboratório LaProM/FEQ/Unicamp.

Com relação ao *PCS* deste trabalho (Tabela 4.6) e aqueles apresentados por Mesa (2011) para duas espécies de cana-energia (18,07 MJ/kg e 17,43 MJ/kg), observa-se uma boa concordância entre os resultados. Mesa (2011) não apresentou as espécies das duas canas de açúcar.

O poder calorífico inferior (*PCI*) foi calculado com a equação de Mendeleev (1949) e de Sanchez (2010) conforme a Tabela 3.1. Os valores obtidos foram 15,99 MJ/kg e 15,97 MJ/kg, respectivamente (Tabela 4.6). As duas utilizadas apresentaram uma boa concordância.

Estes valores igualmente foram menores do que a média do bagaço apresentado por White, Catallob e Legendrea (2011) sendo este de 17,78 MJ/kg.

#### **4.2.6 Determinação da análise imediata**

Na Tabela 4.7 apresentam-se os resultados da análise imediata da cana-energia para os tamanhos de partícula analisados. Os teores de voláteis, cinzas e carbono fixo não variaram significativamente com a mudança dos diâmetros, indicando homogeneidade na composição do material.

Estes resultados podem ser comparados com os obtidos por Marin Mesa (2011), onde foram encontrados valores de 81,87 % e 81,45 % de teor de material volátil, 2,76 % e 3,03 % de teor de cinzas e 15,35 % e 15,52 % de teor de carbono fixo para as duas espécies de cana-energia. O teor de cinzas deste estudo foi menor do que os encontrados por Marin Mesa (2011), indicando que possui menor quantidade de minerais presentes na estrutura e maior quantidade de voláteis. Estes valores são dependentes da natureza, idade e características da plantação.

Santos *et al.* (2012) apresentou um estudo de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar, cuja composição imediata demonstrou que quanto menor o diâmetro, maior é o teor de cinzas presentes na partícula (para diâmetros <350 µm, 350 µm-1180 µm e 1180 µm-2000 µm), obtendo valores de 8,34 %, 2,93 % e 1,43 %, respectivamente.

Tabela 4.7 Análise imediata da cana energia para os diferentes diâmetros de partículas

$\bar{d}_p$ (μm)	Teor em base seca (%)		
	Matéria volátil	Cinzas	Carbono fixo
138,2	86,17±1,97	1,96±0,12	11,86±2,00
246,4	85,00±1,29	1,44±0,09	13,83±1,29
501,6	85,49±0,13	1,33±0,09	13,17±0,06

Comparativo a este estudo, encontrou-se o trabalho de Farias e Tannous (2012) para diâmetros de bagaço de cana entre 501 μm a 1970 μm. O teor de cinzas encontrado foi maior para os menores diâmetros (501 μm e 700 μm), sendo estes de 1,05 % e 1,27 % respectivamente. Para os maiores diâmetros, entre 925 μm e 1970 μm não existiu uma diferença significativa nos teores de cinza sendo entre 0,86 % e 0,91 % (variação de 5,49 %).

No presente trabalho, a cana-energia *Saccharum spontaneum* L. ( $\bar{d}_p$ = 138,2 μm-501,6 μm) apresentou variações no teor de voláteis, cinzas e carbono fixo pouco significativas (Tabela 4.7) não ultrapassando os 2 %. Não entanto, o maior valor obtido (1,96%) foi para o diâmetro de partícula de 138,2 μm. A baixa influência do diâmetro sobre a análise imediata está de acordo com Santos *et al.* (2012) e, Farias e Tannous (2012) para os maiores diâmetros estudados.

Para os menores diâmetros (138,2 e 246,4 μm) houve uma divergência com relação ao trabalho de Santos *et al.* (2012), onde se obteve teores mais baixos (< 2 %). Segundo Marin Mesa (2011), o aumento do teor de cinzas em pequenos diâmetros é devido ao elevado teor de açúcar. Este autor apresenta o teor de cinzas para duas espécies de cana-energia e uma de cana de açúcar tradicional obtendo valores de 4,04 %, 3,42 % e 9,47 %, respectivamente, para o tamanho de partícula de 200 μm.

### 4.3 Análise de decomposição térmica e cinética das reações de volatilização

#### 4.3.1 Efeito das taxas de aquecimento

Para avaliar os efeitos das taxas de aquecimento sobre a decomposição da biomassa através das análises termogravimétricas, apresentam-se na Figura 4.6 os resultados da massa

remanescente normalizada (TG) e a derivada da massa remanescente (DTG) em função da temperatura para três tamanhos de partícula (138,2 µm, 246,4 µm, 501,6 µm) e três taxas de aquecimentos estudadas (5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min). As taxas utilizadas seguem a recomendação de Vyazovkin *et al.* (2011), onde indicam que devem ser menores do que 20 °C/min para determinar a cinética da biomassa, visando excluir efeitos térmicos e de transferência de massa.

Na Figura 4.6 e a Tabela 4.8 apresentam-se as etapas de eliminação de umidade e decomposição térmica, definidas como: umidade de equilíbrio, pré-pirólise, pirólise e carbonização. Além disso, quantifica-se o resíduo carbonoso ao final de cada experimento.

Tabela 4.8. Porcentagem de perda de massa para cada faixa de temperatura estudada

$\bar{d}_p$ (µm)	Taxa (°C/min)	Umidade intrínseca (25-150 °C) (%)	Pré-pirólise (150-200 °C) (%)	Pirólise (200-450 °C) (%)	Carbonização (450-900 °C) (%)	Resíduo sólido (900 °C) (%)
138,2	5	4,63	1,83	67,64	16,20	9,70
138,2	10	4,86	0,96	69,29	7,28	17,61
138,2	15	7,30	0,53	65,62	9,37	17,19
246,4	5	5,79	2,00	66,14	18,84	7,23
246,4	10	5,14	1,09	68,10	10,96	14,72
246,4	15	5,05	0,76	68,43	7,77	18,00
501,6	5	5,33	2,24	63,97	19,2	9,20
501,6	10	5,42	1,35	64,52	12,11	16,60
501,6	15	5,99	0,65	64,13	10,18	19,04

Seguindo a Figura 4.6 e a Tabela 4.8, na primeira etapa entre 25 °C e 150 °C acontece a eliminação da umidade de equilíbrio da biomassa. As amostras obtiveram uma variação média entre 5,03 % e 5,58 % da massa total entre as taxas de aquecimento e diâmetros de partícula respectivos, mostrando que a biomassa estava adequada para aplicação da técnica TG.

Na faixa de temperatura entre 150 °C e 200 °C referente à pré-pirólise, observa-se que com o aumento da taxa de aquecimento houve uma diminuição da perda de massa, no entanto, esta perda não foi superior a 2,24 % referente aos três diâmetros estudados.

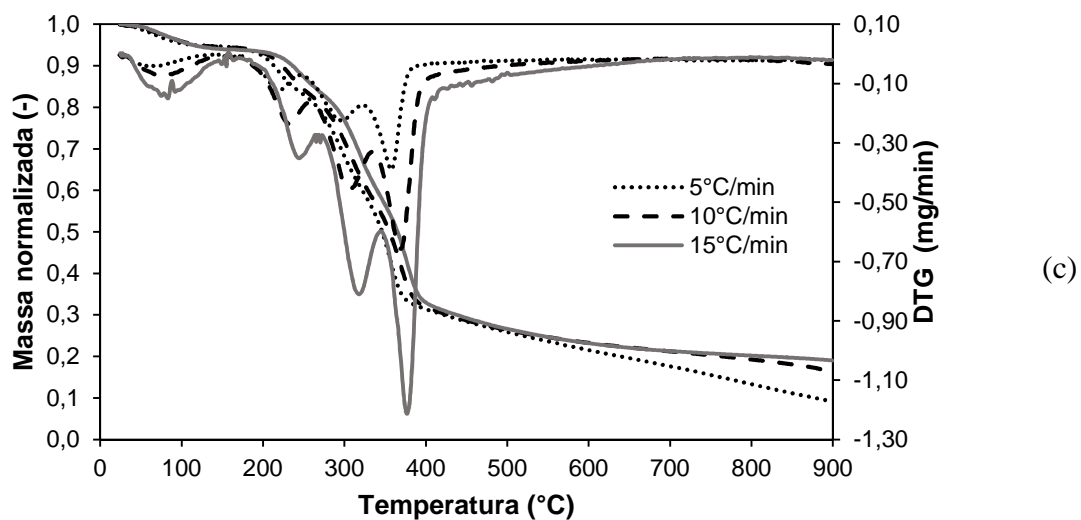
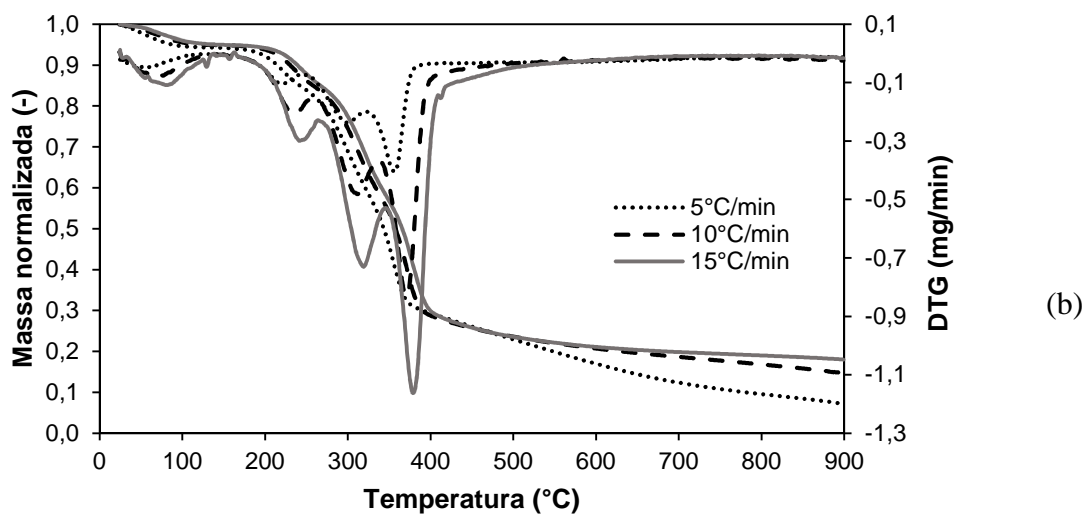
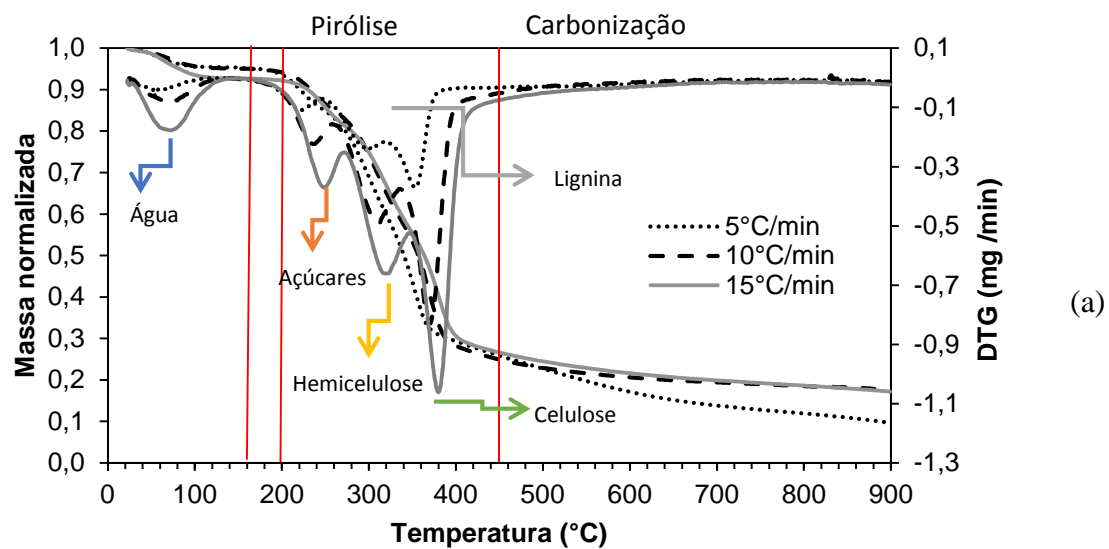
Na seguinte etapa, acontece a liberação de voláteis o qual é definido o processo de pirólise. Esta perda de massa ocorreu na faixa entre 200 °C – 450 °C para todos os casos estudados (Figura 4.6 e Figura 4.7). Os principais componentes da cana-energia *Saccharum spontaneum* Linnaeus (açúcares, hemicelulose, celulose e lignina) reagem, para se converter em produtos gasosos condensáveis e não condensáveis que podem ser aproveitados como uma fração líquida e gases de caldeiras respectivamente (DI BLASI, 2008).

Os comportamentos da perda de massa para as três taxas de aquecimento são semelhantes até 450 °C, obtendo uma diferença entre as taxas de aquecimento de no máximo 5,40 % (138,2 µm), 3,46 % (246,4 µm), e 0,86 % (501,6 µm). Isso mostra que as taxas escolhidas foram adequadas para análise da cinética de decomposição e corrobora com as recomendações de Vyazovkin *et al* (2011).

Na etapa de carbonização entre 450 °C e 900 °C contempla principalmente a decomposição da lignina e possíveis reações secundárias nas quais há maior liberação dos componentes da biomassa (RUEDA-ORDOÑEZ e TANNOUS, 2015). Assim, quanto menor a taxa de aquecimento, maior é a quantidade de perda de massa devido à existência de reações secundárias durante o tempo de residência de cada amostra (SHEN *et al.*, 2010), atingindo máximo em torno de 19 % para o maior diâmetro (501,6 µm) na taxa de aquecimento de 5 °C/min. Consequentemente, o resíduo carbonoso no final do processo é menor do que para as outras taxas de aquecimento.

Na Figura 4.6 também foram apresentadas as curvas de DTG para as três taxas de aquecimento (5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min) e os três diâmetros de partícula (138,2 µm, 246,4 µm, 501,6 µm). As curvas de DTG representam a velocidade de decomposição ( $dm/dt$ ), também sendo chamada de taxa de conversão ( $da/dt$ ). A taxa de conversão teórica foi representada pela Equação 3.23. Nesta figura observa-se a presença de quatro picos representativos da composição da biomassa, sendo estes: umidade intrínseca, açúcares, hemicelulose e celulose.

Figura 4.6 Massa normalizada e DTG em função da temperatura para diferentes tamanhos de partícula da amostra (a) 138,2  $\mu\text{m}$ , (b) 246,4  $\mu\text{m}$  (b) e (c) 501,6  $\mu\text{m}$



As faixas de temperatura referentes à taxa de conversão de cada componente (Tabela 4.9) da biomassa foram coerentes com os dados apresentados por Rueda-Ordoñez e Tannous (2015) para palha de cana de açúcar. A hemicelulose reage entre 200 °C e 300 °C, a celulose entre 250 °C e 350 °C (pico principal de decomposição), assim como a lignina reagindo na faixa de 200 °C e 600 °C, responsável pela formação do produto sólido final.

Tabela 4.9 Temperaturas de pico das reações dos principais componentes da biomassa

$\bar{d}_p$ ( $\mu\text{m}$ )	Taxa (°C/min)	Temperatura de pico (°C)			Faixa (°C)
		Açúcares	Hemicelulose	Celulose	
138,2	5	230	300	350	200-900
138,2	10	230	310	370	200-900
138,2	15	245	310	380	200-900
246,4	5	220	300	355	200-900
246,4	10	230	310	370	200-900
246,4	15	245	320	378	200-900
501,6	5	220	300	355	200-900
501,6	10	230	305	370	200-900
501,6	15	245	320	378	200-900

#### 4.3.2 Efeito do diâmetro da partícula na cinética das reações de volatilização

A Figura 4.7 e a Tabela 4.8 mostram um comparativo da TG e DTG para três diferentes tamanhos de partícula (138,2  $\mu\text{m}$ , 246,4  $\mu\text{m}$  501,6  $\mu\text{m}$ ) da cana-energia com o objetivo de analisar sua influência. Os diâmetros escolhidos foram entre 138,2  $\mu\text{m}$  e 501,6  $\mu\text{m}$  para evitar os gradientes de temperatura e outros tipos de fenômenos de transferência de calor e massa que afetem o estudo cinético (VYAVZOVKIN *et al.*, 2011).

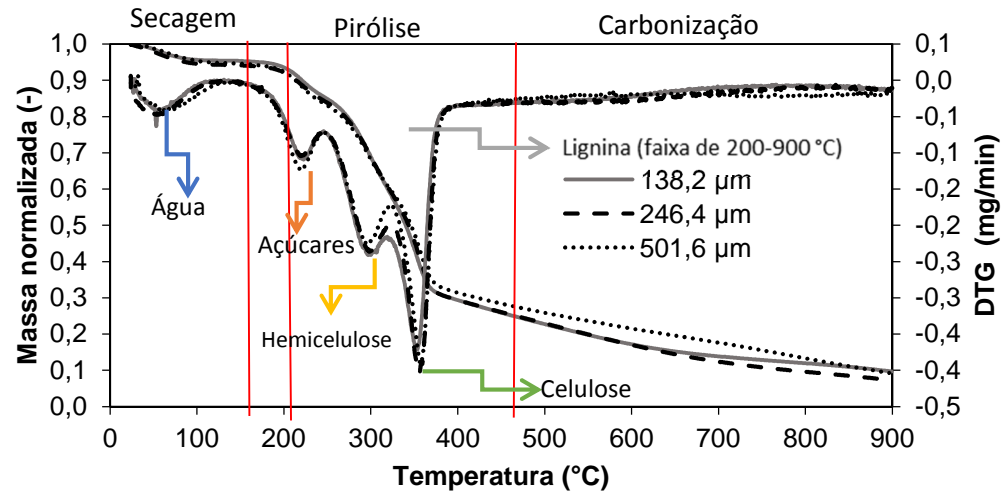
Na Figura 4.7 (a) apresentam-se as curvas correspondentes à taxa de aquecimento de 5 °C/min e os três tamanhos estudados. Como se pode observar na figura, não ocorreram diferenças significativas nos comportamentos da perda de massa. Nas curvas de DTG analisam-se a existência de picos de decomposição térmica correspondentes à umidade, açúcares, hemicelulose, celulose e à faixa de decomposição da lignina.

Observando o comportamento da Figura 4.7 (b) correspondente à taxa de aquecimento de 10 °C/min e para todos os tamanhos de partícula estudados, também foi possível delimitar as etapas de reação de cada um dos componentes. No entanto, para o diâmetro de 501,6 µm aparece um comportamento diferente na curva de DTG, apresentando uma diminuição na taxa de decomposição térmica da celulose. Isto pode ser explicado como um efeito do tamanho de partícula o qual pode ter influenciado na volatilização do material, fazendo-a mais lenta.

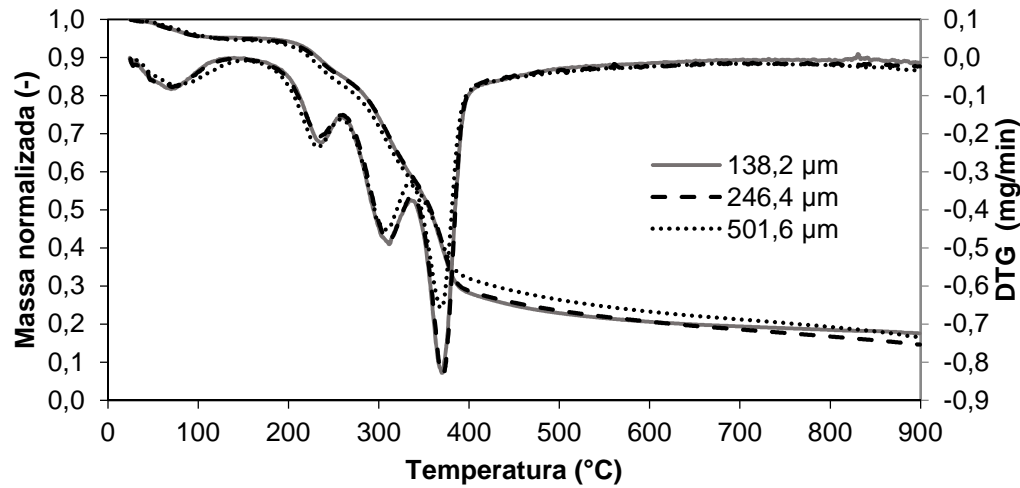
Na Figura 4.7 (c) exibe-se a decomposição térmica da biomassa usando uma taxa de 15 °C/min para os três diâmetros estudados. Observa-se que nesta condição, as curvas de TG possuem um cruzamento entre os diâmetros nas temperaturas inferiores a 300 °C, após essa temperatura até 390°C houve uma sobreposição na decomposição. Após esta temperatura é clara a redução na decomposição no diâmetro de 501,6 µm. Na DTG é evidente a inversão do comportamento entre os três diâmetros. No entanto, apesar dessa diferença o efeito mássico desta decomposição não ultrapassa 4 %, com isso, concluiu-se que é pouco significativo o efeito do diâmetro na taxa de aquecimento de 15 °C/min.

Figura 4.7 Massa normalizada em função da temperatura para as taxas de aquecimento de 5 °C/min (a), 10 °C/min (b) e 15 °C/min (c), da amostra

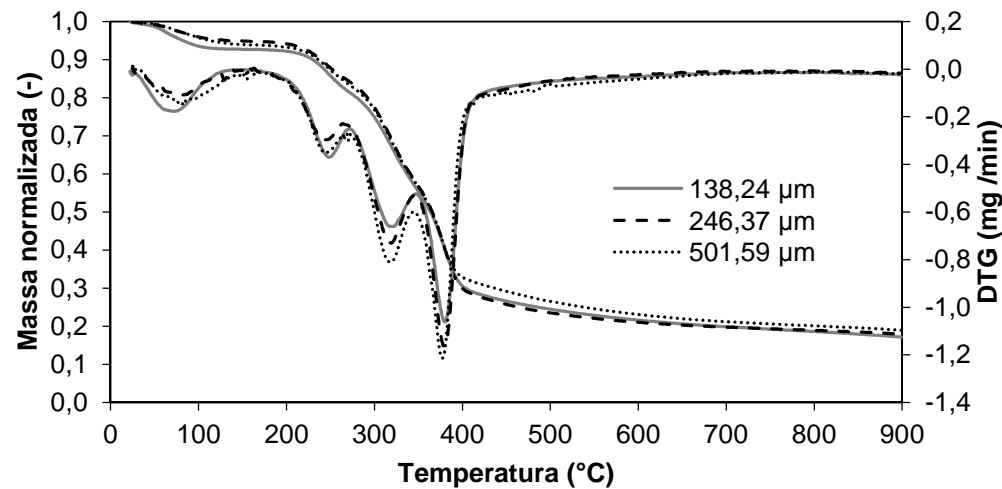
(a)



(b)



(c)



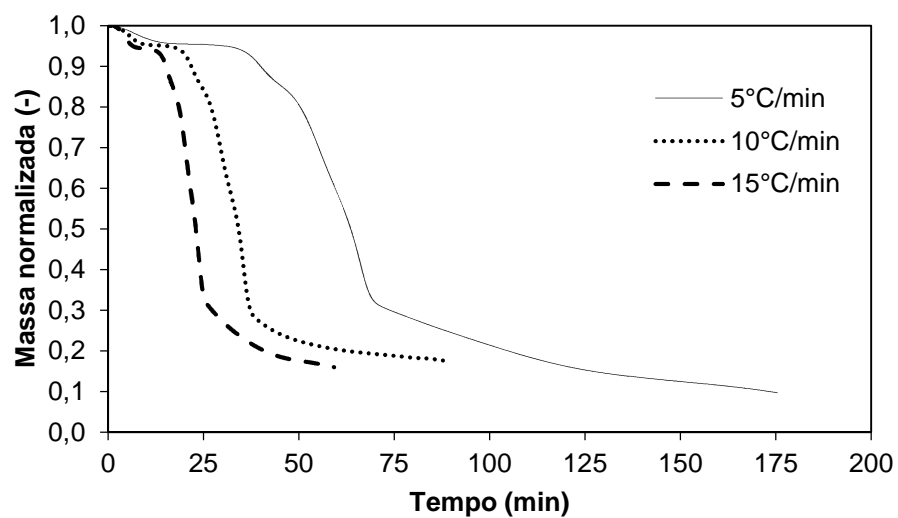


### 4.3.3 Efeito do tempo de reação sobre a decomposição térmica da biomassa

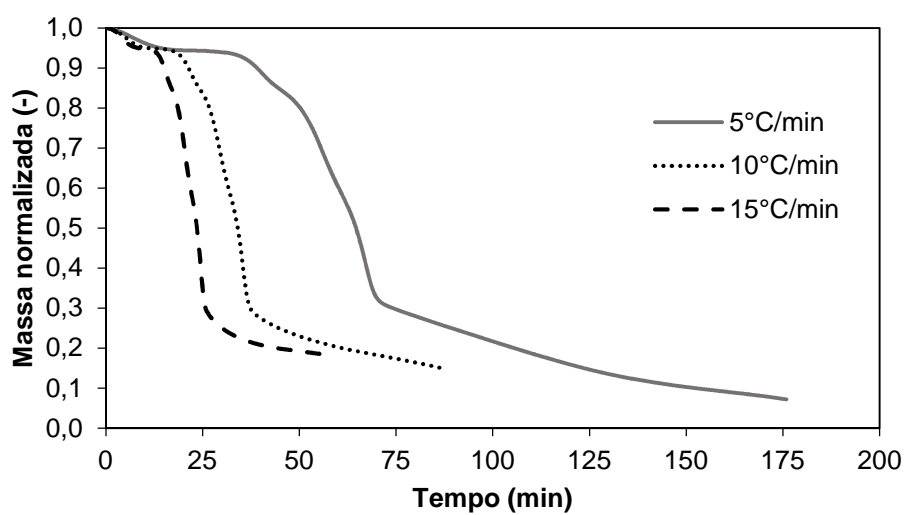
Na Figura 4.8 apresentam-se os resultados da massa remanescente em função do tempo. Como já foi analisado no item 4.3.1, para as taxas de aquecimento menores (5 °C/min, 10 °C/min) houve uma maior liberação de voláteis, devido ao maior tempo de residência permitindo a ocorrência de reações secundárias. Na taxa de aquecimento de 5 °C/min, o tempo de operação foi de 175 minutos, entanto que na taxa de 10 °C/min, o tempo de operação foi 49 % menor do que para a taxa de 5 °C/min (90 minutos). As diferenças nos parâmetros cinéticos das reações (item 4.3.4, Tabela 4.10) não foram significativas entre essas duas taxas de aquecimento auxiliando na otimização do processo a fim de encontrar o menor tempo de operação, lembrando que a equação para representar a cinética (Equação 3.23) considera a variável tempo no termo da taxa de decomposição.

Lembrando que os parâmetros cinéticos das reações devem ser analisados a taxas de aquecimento menores do que 20 °C/min (VYAVZOVKIN *et al.*, 2011), a taxa de aquecimento recomendável para esta biomassa em particular é a de 10 °C/min, visto representar adequadamente todos os principais componentes da biomassa, além de que o tempo de operação não é excessivo (Figura 4.8).

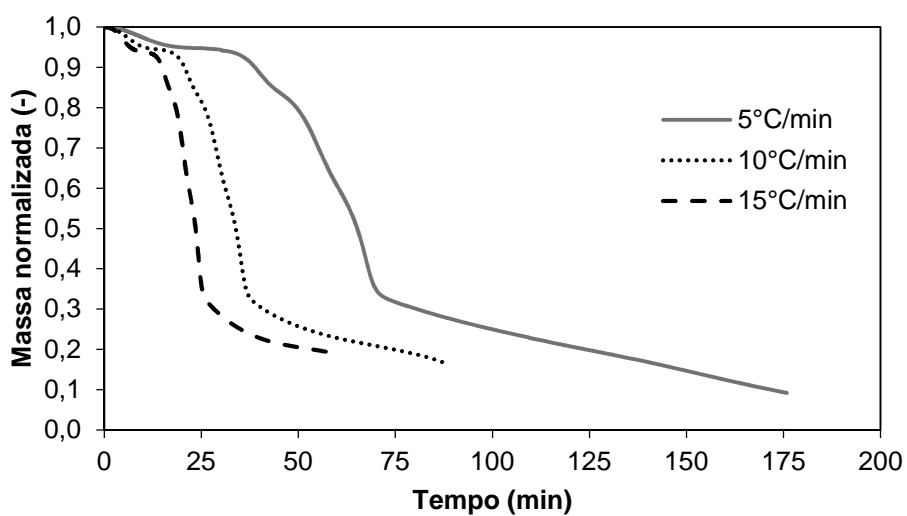
Figura 4.8 Massa normalizada em função do tempo para os tamanhos de partícula de (a) 138,2  $\mu\text{m}$ , (b) 246,4  $\mu\text{m}$  e (c) 501,6  $\mu\text{m}$



(a)



(b)



(c)

#### 4.3.4 Obtenção dos parâmetros cinéticos

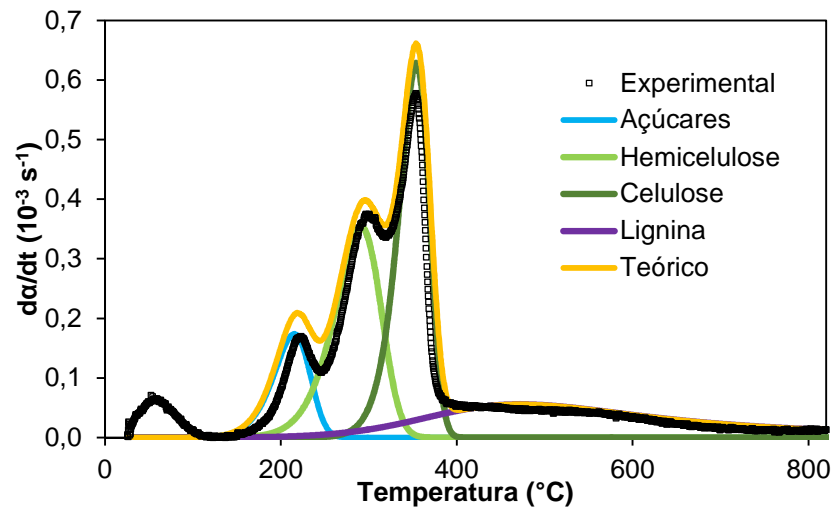
Aplicando a metodologia apresentada no item 3.4.1, foi possível obter as curvas de massa remanescente para a cana-energia. Com os resultados obtidos das curvas termogravimétricas, usou-se a Equação 3.25 para encontrar a função  $\alpha$  experimental e a taxa de perda de massa da Equação 3.24 para ajustar os parâmetros de energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação.

Para verificar os parâmetros cinéticos calculados, construiu-se a curva teórica utilizando o método de Runge-Kutta de quarta ordem obtendo o comportamento apresentado na Figura 4.9 para o tamanho de partícula de 138,2  $\mu\text{m}$ , Figura 4.10 para o tamanho de partícula de 246,4  $\mu\text{m}$  e Figura 4.11 para o tamanho de partícula de 501,6  $\mu\text{m}$ . Como já foi explicado na metodologia, o método de análise é de reações paralelas independentes considerando quatro reações (sacarose e extrativos, hemicelulose, celulose, lignina), enquanto é maior o pico, maior é a energia de ativação necessária para que a reação aconteça.

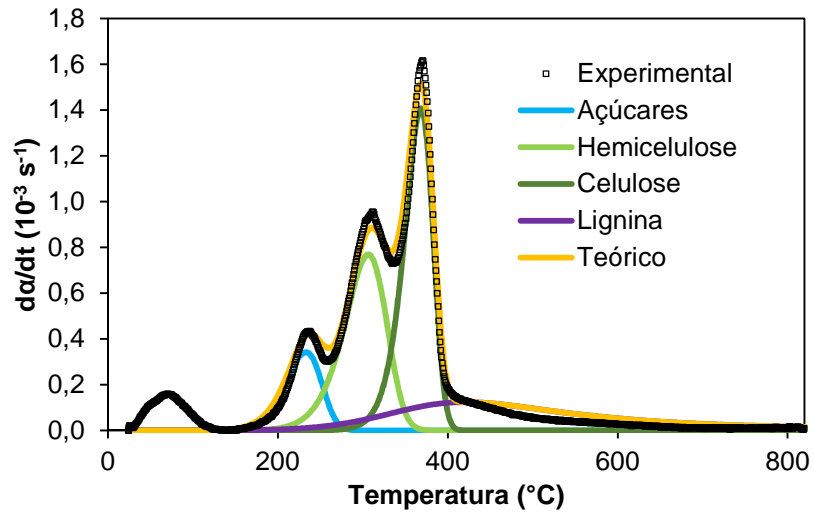
A sequência típica de decomposição térmica da biomassa lignocelulósica está dada primeiramente por extrativos, seguido pela hemicelulose, celulose e a lignina que se volatiliza em uma ampla faixa de temperatura (WHITE, CATALLOB e LEGENDREA, 2011). Os resultados da energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação para cada componente considerado na biomassa para os três diâmetros de partículas e taxas de aquecimento estão apresentados na Tabela 4.10. Todos os dados apresentados nesta tabela apresentaram coeficientes de correlação ( $r$ ) entre 0,986-0,995, indicando que os dados cinéticos calculados teoricamente representaram satisfatoriamente as curvas termogravimétricas (Figura 4.9, Figura 4.10 e Figura 4.11). Com isso, pode-se concluir que o modelo de reações independentes e paralelas descreveu com alta acurácia a cinética de volatilização da cana energia *Saccharum spontaneum* L. considerando seus quatro principais componentes.

Figura 4.9 Taxa de conversão em função da temperatura para o tamanho de partícula de 138,2  $\mu\text{m}$

(a) Taxa de aquecimento de 5 °C/min



(b) Taxa de aquecimento de 10 °C/min



(c) Taxa de aquecimento de 15 °C/min

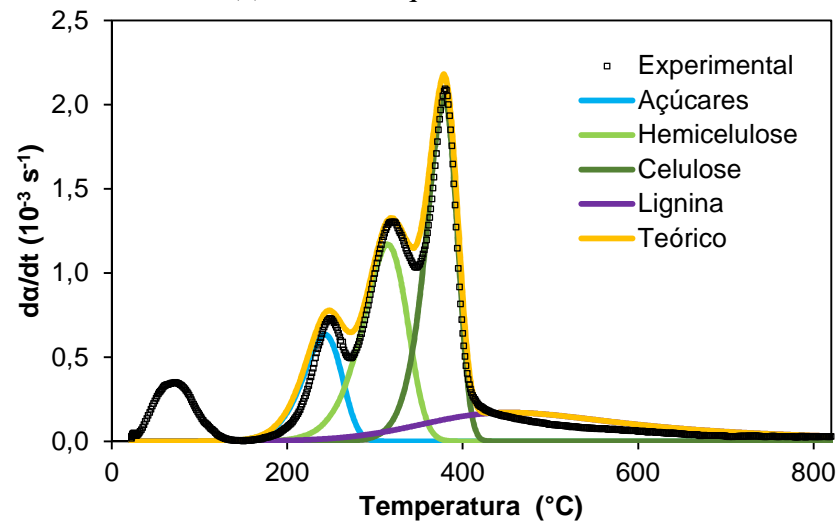
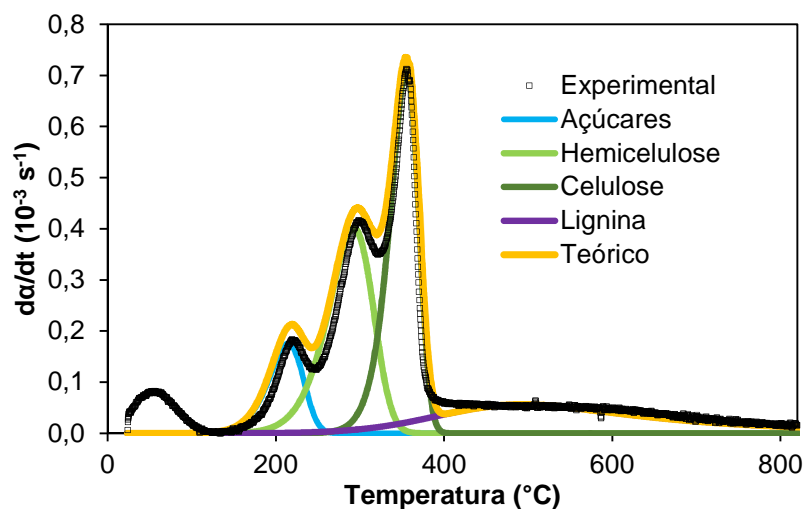
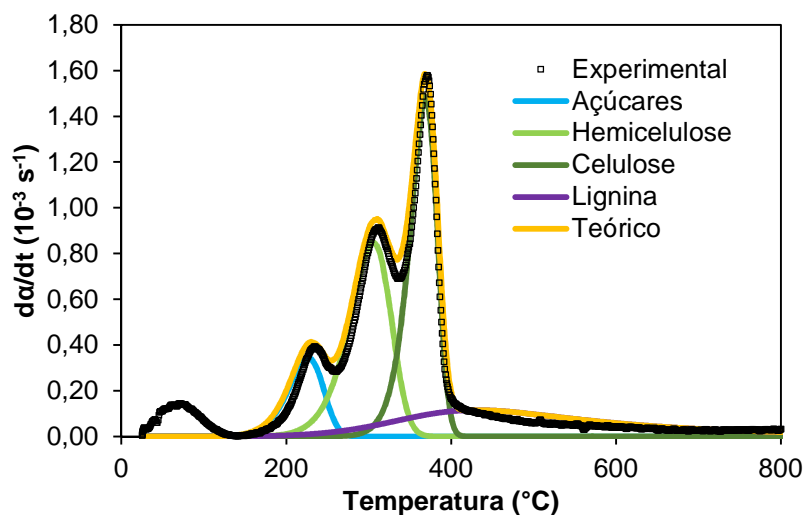


Figura 4.10 Taxa de conversão em função da temperatura para o tamanho de partícula de 246,4  $\mu\text{m}$

(a) Taxa de aquecimento de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$



(b) Taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$



(c) Taxa de aquecimento de 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

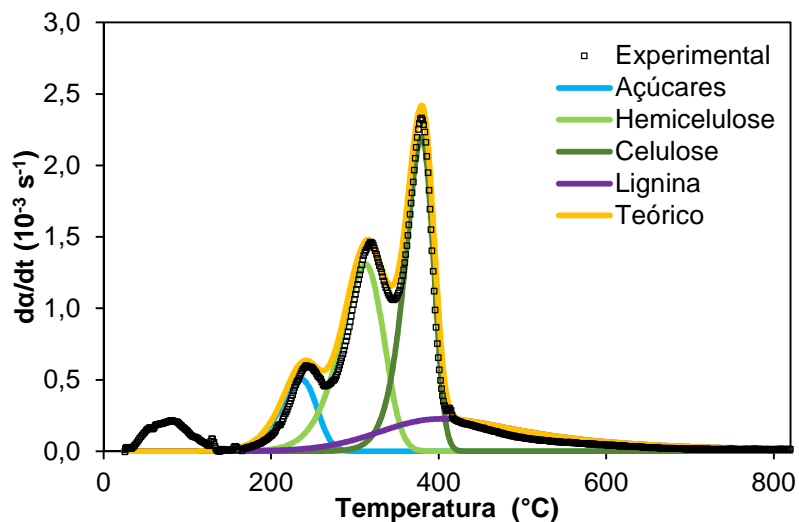
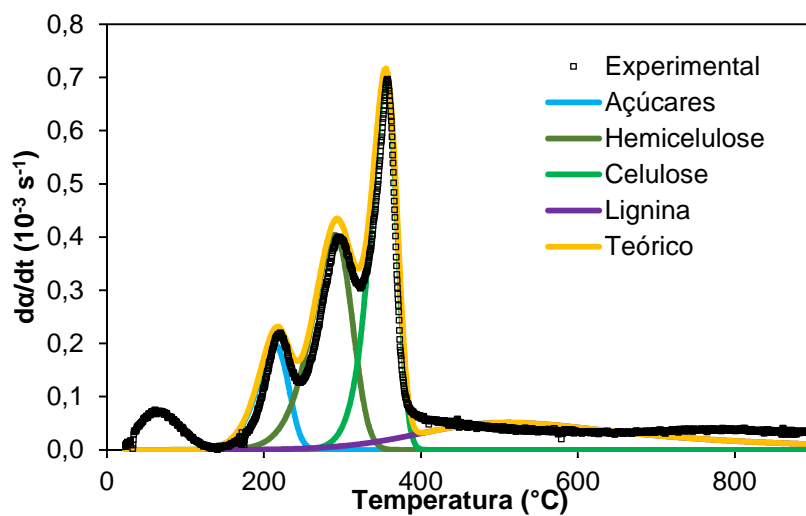
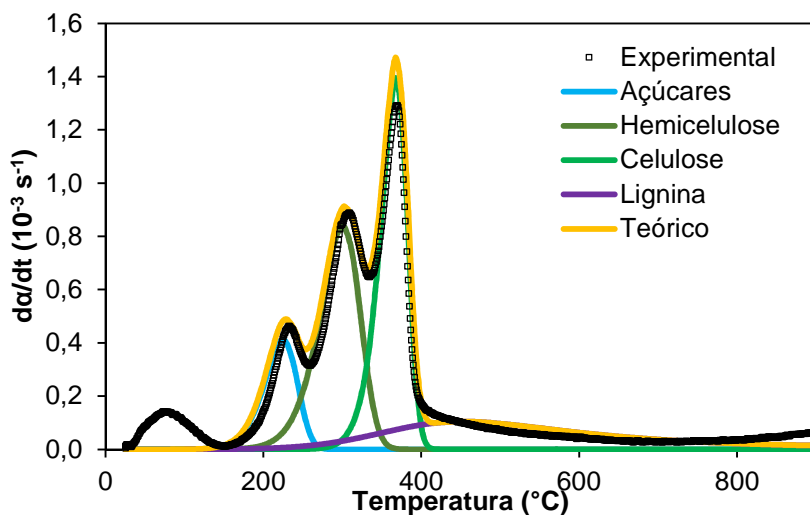


Figura 4.11 Taxa de conversão em função da temperatura para o tamanho de partícula de 501,6  $\mu\text{m}$

(a) Taxa de aquecimento de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$



(b) Taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$



(c) Taxa de aquecimento de 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

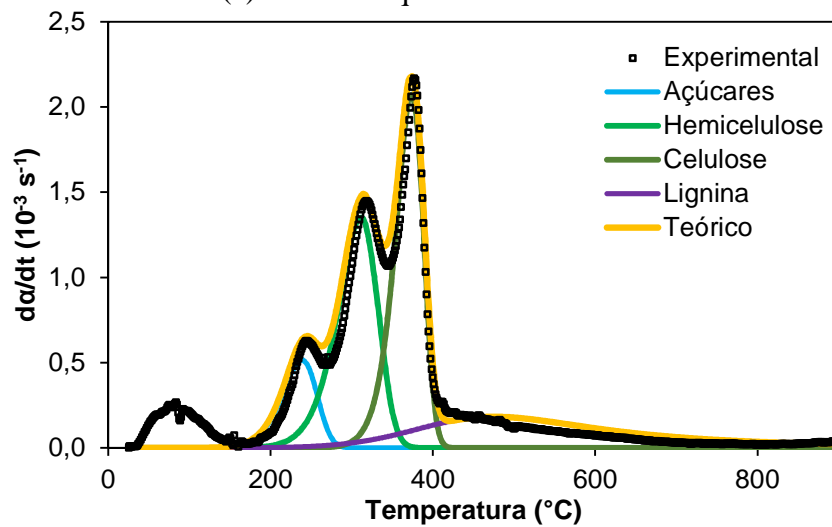


Tabela 4.10. Parâmetros cinéticos para a cana energia *Saccharum spontaneum* Linnaeus para os diferentes diâmetros médios de partícula e taxas de aquecimento

$\bar{d}_p$ ( $\mu\text{m}$ )	Taxa ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Açúcares				Hemicelulose				Celulose				Lignina				r
		A (1/s)	E (kJ/mol)	n (-)	Fração (-)	A (1/s)	E (kJ/mol)	n (-)	Fração (-)	A (1/s)	E (kJ/mol)	n (-)	Fração (-)	A (1/s)	E (kJ/mol)	n (-)	Fração (-)	
138,2	5	1,3E+08	98,0	1,1	0,11	1,1E+07	103,0	1,1	0,28	5,9E+13	193,0	1,1	0,34	3,0E+00	52,0	3,1	0,27	0,990
	10	3,5E+08	103,0	1,1	0,11	1,8E+08	115,4	1,1	0,29	1,9E+15	212,0	1,1	0,36	3,5E+01	57,0	3,1	0,24	0,995
	15	3,4E+08	104,0	1,1	0,11	2,5E+08	116,6	1,1	0,25	8,6E+14	210,0	1,1	0,36	2,0E+01	55,0	3,1	0,25	0,995
246,4	5	1,7E+08	99,0	1,1	0,11	1,0E+07	102,0	1,1	0,27	2,7E+14	201,0	1,1	0,37	8,0E+00	59,0	3,1	0,25	0,994
	10	3,0E+08	101,0	1,1	0,11	1,6E+08	113,9	1,1	0,27	4,0E+15	216,0	1,1	0,37	1,1E+01	52,0	3,1	0,25	0,994
	15	2,9E+08	101,0	1,1	0,11	1,8E+08	113,9	1,1	0,28	5,5E+15	219,0	1,1	0,37	5,1E+02	67,0	3,1	0,24	0,994
501,6	5	3,8E+08	102,0	1,1	0,12	2,8E+06	106,0	1,1	0,26	4,0E+14	203,0	1,1	0,36	3,0E+00	55,0	3,1	0,26	0,986
	10	3,4E+08	101,0	1,1	0,13	8,7E+07	110,1	1,1	0,27	7,6E+14	207,0	1,1	0,36	1,1E+01	52,0	3,1	0,24	0,990
	15	3,3E+08	101,0	1,1	0,13	4,2E+08	117,6	1,1	0,27	1,4E+15	210,0	1,1	0,36	4,5E+01	61,0	3,1	0,24	0,992

Geralmente para a análise cinética de biomassas usando o modelo de reações independentes para representar a pirólise, consideram três componentes principais que são a hemicelulose, a celulose e a lignina (WHITE, CATALLOB e LEGENDREA, 2011). Neste estudo, pelo fato de que a matéria prima é cana integral e não bagaço de cana (como a maioria de estudos) existiu a necessidade de considerar um quarto componente principal que foram os açúcares.

As frações volatilizadas usadas variaram entre 0,11-0,13 para os açúcares, 0,26-0,29 para a hemicelulose, 0,34-0,37 para a celulose, e 0,24-0,27 para a lignina. Estes valores teóricos da composição corroboram com os dados apresentados por Rueda-Ordoñez e Tannous (2014) para biomassas lignocelulósicas como foi apresentado na revisão da literatura (item 2.4.3).

A energia de ativação obtida para os açúcares presentes na cana-energia variou entre 98,0 kJ/mol e 104,0 kJ/mol como é exibido na Tabela 4.10 para as taxas de aquecimento e tamanhos de partícula estudados, indicando que essa é a energia necessária para a liberação dos voláteis presente nos açúcares.

Para o caso da hemicelulose, a energia requerida para iniciar a liberação de voláteis variou entre 102 kJ/mol e 117,6 kJ/mol. Estes resultados concordam com os valores apresentados por Santos *et al.* (2012) da energia de ativação deste componente no bagaço de cana, sendo este entre 97 kJ/mol e 109 kJ/mol. A energia de ativação calculada representa a energia requerida principalmente nos processos de fragmentação e despolimerização que é submetida a hemicelulose na faixa de temperatura aproximadamente entre 200 °C-350 °C, onde os componentes convertem-se em compostos que são condensáveis e posteriormente acontece o processo de carbonização.

Para a celulose, a energia de ativação obtida variou entre 193,0 kJ/mol e 219 kJ/mol. A faixa de energia de ativação concorda com os dados da literatura apresentados por Santos *et al.* (2012) e, Sun *et al.* (2011) como foi apresentado na Tabela 2.2 para o bagaço de cana de açúcar, assim como para diferentes biomassas (caixeta, casca de arroz, palha de cana e bagaço de cana) apresentadas por Rueda-Ordoñez e Tannous (2014). Esta energia de ativação representa os processos de formação de celulose ativa, estado intermediário onde a celulose elimina a água interna e começa a despolimerização e sua fragmentação.

Observa-se na Tabela 4.10 que a energia de ativação obtida para a lignina (50,0 kJ/mol-67,0 kJ/mol) foi menor do que a encontrada para os outros componentes principais considerados. Esse fenômeno caracteriza-se pela sua estrutura química e as ligações



intermoleculares da lignina apresentando regiões amorfas, onde a decomposição ocorre em níveis inferiores de energia (BARONI, 2015) e lentamente sobre uma faixa ampla de temperatura (SANTOS *et al.*, 2012). Esta energia de ativação também é necessária para os processos de fragmentação, despolimerização e carbonização. O produto sólido final é principalmente composto por anéis aromáticos que são altamente estáveis em atmosferas inertes (COLLARD e BLIN, 2014).

#### **4.4 Comparativo na decomposição térmica através da TG e TG/DSC**

Conforme apresentado no item 3.4.2, um comparativo entre as técnicas de termogravimetria estão apresentadas nas Figura 4.12 e Figura 4.13 correspondente a massa normalizada e a suas derivadas, respectivamente. Observa-se para as taxas de 10°C/min uma antecipação na decomposição da massa e deslocamento das curvas da DTG (TG/DSC) para a esquerda conforme RMSE: 1,19% (25 °C -200 °C), 5,33 % (200-400°C) e 4,33 % (400 °C - 570 °C).

Na Figura 4.12 destaca-se a maior faixa de desvio (RMSE) entre 200-400°C, assim como o deslocamento da taxa de aquecimento de 20°C/min (TG/DSC) anterior a de 10 °C/min e 15 °C/min das curvas provenientes da TG.

Uma possível explicação para estes deslocamentos é devido aos diferentes pontos de medida das temperaturas, pois no caso do TG (Shimadzu) o sensor de temperatura encontra-se fora/abaixo e sem contato no cadinho e em contrapartida no equipamento TG/DSC (Mettler Toledo) onde a medida foi realizada na base do cadinho.

Esta análise deverá ser aprofundada em futuros trabalhos, com o objetivo de conhecer as variáveis que podem apresentar diferenças entre as técnicas.

Figura 4.12 Massa normalizada em função da temperatura para a cana-energia usando duas técnicas de termogravimetria

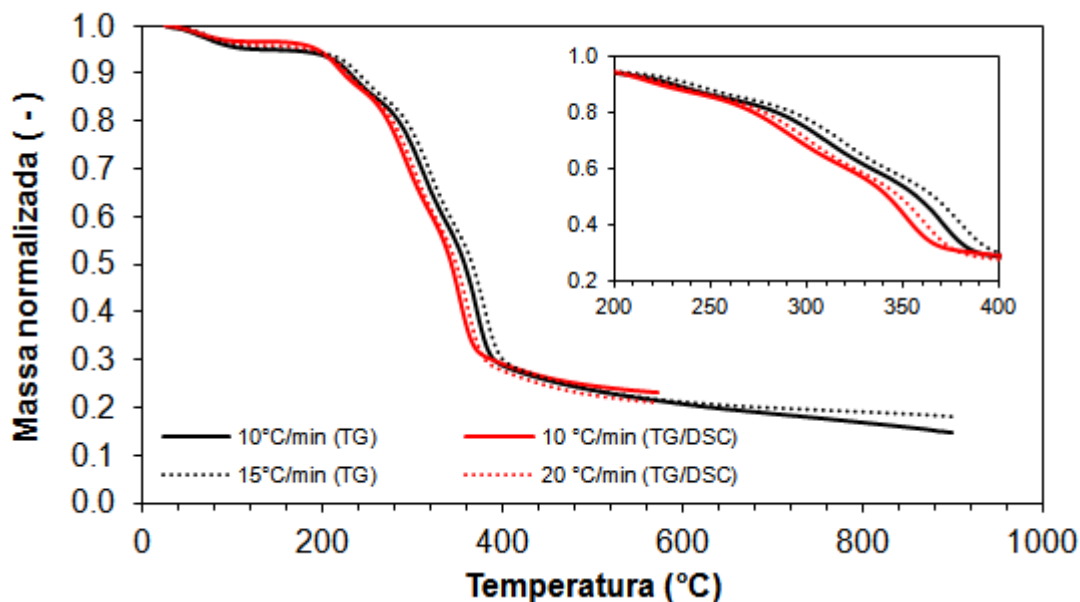
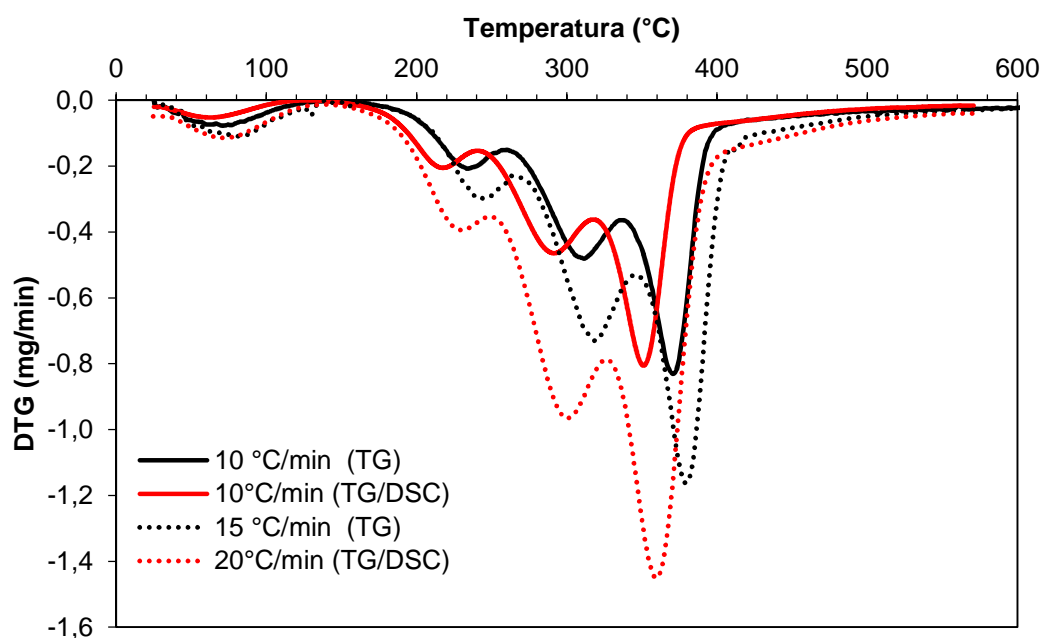


Figura 4.13 DTG em função de temperatura para a cana-energia para as duas técnicas de termogravimetria



#### 4.5 Determinação do calor específico

Adicionalmente foram realizados testes para a determinação do calor específico da cana-energia (item 3.5) usando o equipamento TG/DSC Mettler Toledo (TGA/DSC 1, Schwerzenbach, Suíça). As curvas obtidas para as linhas de base da safira sintética referente às duas taxas de aquecimento (10 °C/min e 20 °C/min) não apresentaram confiabilidade nos dados experimentais (Apêndice B, Figura B.2 e B.3).

No entanto, a fim de registrar este problema proveniente da manipulação do equipamento, os resultados foram deixados no Apêndice B (Tabela B.1) com o intuito de uma verificação mais aprofundada do fato ocorrido. Duas possibilidades podem ser a causa: baixa quantidade de massa utilizada nos testes ( $m=10\text{mg}$ ) e falta de sensibilidade do equipamento por possuir somente um ponto de referência (um termopar).

Com isso, para a realização dos cálculos de entalpia foram utilizados valores experimentais do calor específico da biomassa *in natura* calculados por (MATOS e TANNOUS, 2011) para o bagaço de cana-de-açúcar de tamanho de 1970  $\mu\text{m}$  apresentados na Tabela 2.3, sendo este considerado a média entre 125 °C e 185 °C no valor de 1,13 J/g°C.

Com relação ao resíduo carbonoso, optou-se por utilizar a média entre 125 °C e 185 °C do calor específico do grafite calculado com a Equação 2.7 sendo este 1,10 J/g °C (LILEY *et al.*, 1999), assumindo que o resíduo é composto principalmente por carbono.

#### 4.6 Determinação da entalpia de vaporização e das reações de decomposição

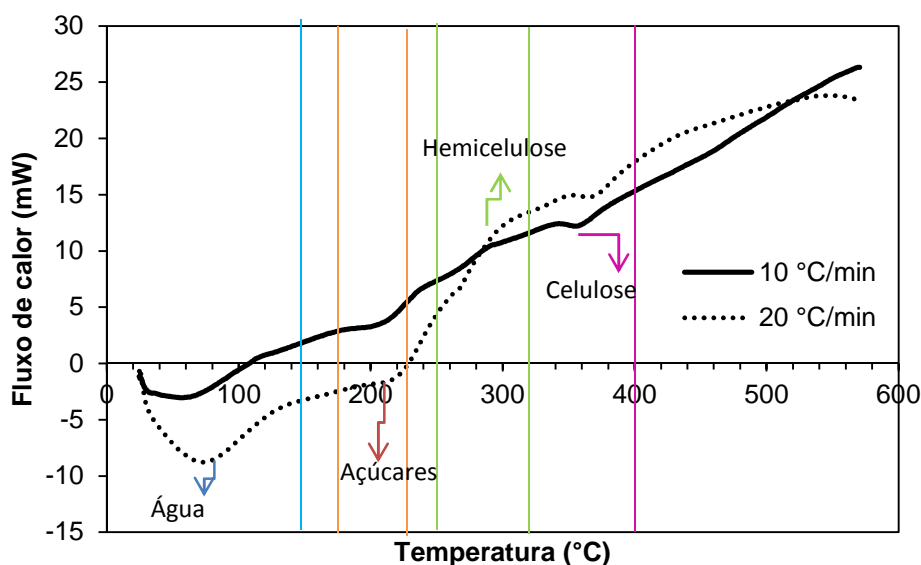
##### 4.6.1 Análise do fluxo de calor experimental, $Q_{DSC}$

Na Figura 4.14 apresenta-se a curva de fluxo de calor experimental ( $Q_{DSC}$ ) obtida mediante a técnica de DSC como foi apresentado no item 3.6. Uma das características dos testes realizados foi a ausência de tampa a qual permitiu a evaporação e difusão dos voláteis primários, reduzindo a possível formação de carvão secundário, o qual pode afetar o valor de entalpia de reação de pirólise (item 2.6). No entanto, a ausência de tampa nos testes pode gerar um efeito de radiação na curva de fluxo de calor (RATH *et al.*, 2003).

Esse resultado exhibe as regiões endotérmicas e exotérmicas na decomposição da cana-energia (incluindo o calor de aquecimento e o calor de reação) a duas taxas de aquecimento (10 °C/min, 20 °C/min) para a partícula de 246,4  $\mu\text{m}$ . Embora tenha sido utilizado o mesmo

tamanho de partícula, as diferenças nas curvas de fluxo de calor obtidas podem ser explicadas, devido ao impacto das taxas de aquecimento. Como foi concluído no item 4.3, a variável que mais influenciou a cinética das reações de pirólise da cana energia foi a taxa de aquecimento, porém as entalpias de reação possuem comportamentos diferentes, afetando as regiões das curvas de fluxo de calor.

Figura 4.14 Curva de fluxo de calor experimental o tamanho de partícula de 246,4  $\mu\text{m}$



Na Figura 4.15 e Figura 4.16 apresentam-se as curvas de DTG proveniente do analisador de termogravimetria e DSC proveniente do analisador TG/DSC em função da temperatura para as taxas de aquecimento de 10 °C/min e 20 °C/min respectivamente para o diâmetro de 246,4  $\mu\text{m}$ .

Existem vários fenômenos que se podem avaliar qualitativamente nas figuras:

- Na faixa de temperatura de 25 °C – 150 °C, o processo é completamente endotérmico, indicando que a evaporação da água de equilíbrio presente na biomassa precisa de energia para ser liberada;
- Na faixa aproximadamente de 180 °C – 230 °C existe um evento endotérmico na curva de calor, que coincide com o pico de liberação de açúcares na DTG.
- Na faixa de 250 °C -320 °C existe um comportamento exotérmico correspondente à liberação de voláteis da hemicelulose;

- Na faixa de temperatura de 320 °C e 400 °C ocorre um evento levemente endotérmico que faz referência à decomposição da celulose do material;
- Como a lignina possui uma faixa de decomposição mais ampla, não foi possível determinar a tendência endotérmica ou exotérmica deste componente.

Esta análise qualitativa dos gráficos possui concordância com a teoria apresentada por Basu (2010), onde explica que na pirólise primária, a celulose apresenta um comportamento endotérmico, enquanto a hemicelulose é exotérmica.

Figura 4.15 Fluxo de calor e derivada da massa remanescente em função de temperatura para a taxa de aquecimento 10 °C/min e diâmetro de partícula de 246,4 µm

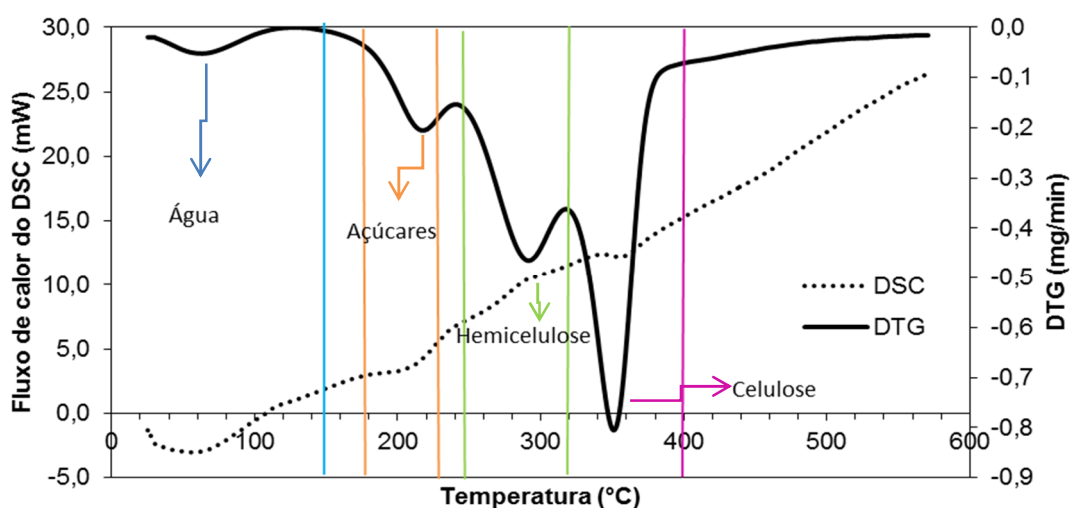
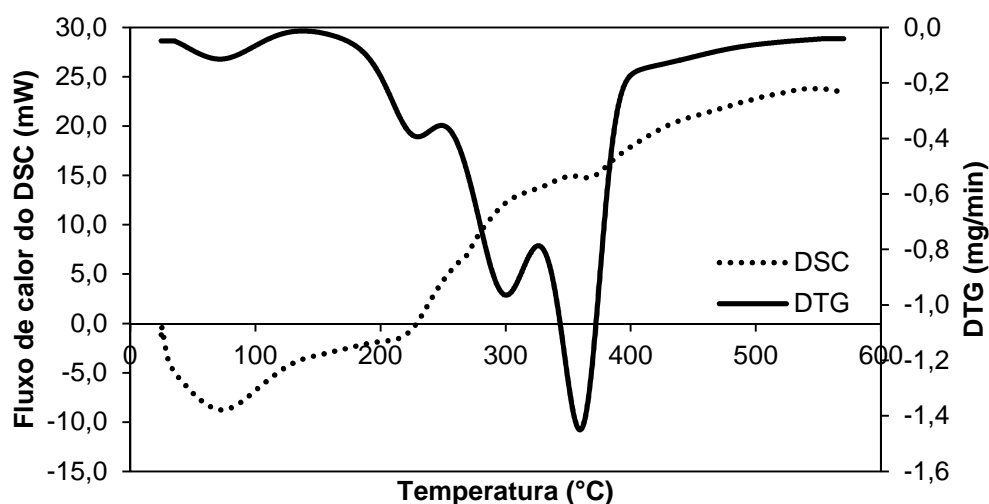


Figura 4.16 Fluxo de calor e derivada da massa remanescente em função de temperatura para a taxa de aquecimento 20°C/min e diâmetro de partícula de 246,4 µm



#### 4.6.2 Análise do fluxo de calor de aquecimento

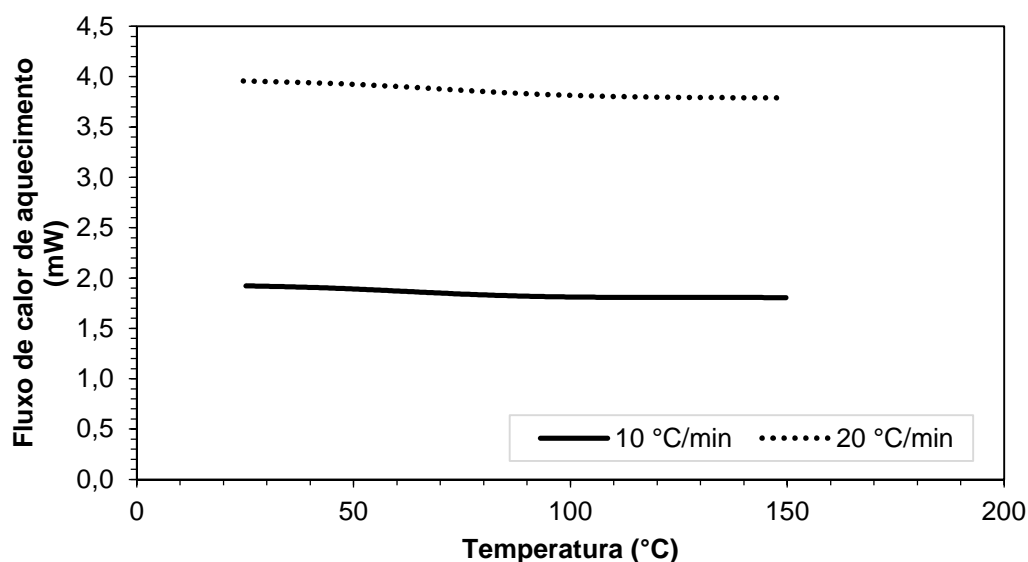
A partir da Equação 2.9, 2.10 e 2.11 pode-se avaliar o calor de aquecimento ( $Q_a$ ) das amostras da biomassa, em dois momentos:

- Na faixa referente ao aquecimento da biomassa úmida considerando massa inicial a 25 °C e massa final remanescente a 150 °C (Figura 4.17); e
- Referente a decomposição da biomassa considerando massa inicial a 150 °C e massa final a aproximadamente 600 °C (Figura 4.18),

sendo este dependente da conversão (Equação 2.8), calor de aquecimento da biomassa ( $Q_{bio,a}$ ) e do resíduo remanescente as temperaturas finais consideradas ( $Q_{reo,a}$ ).

Na Figura 4.15 apresentam-se os resultados do fluxo de calor para as taxas de aquecimento de 10 °C/min e 20 °C/min, correspondente ao calor necessário para aquecer a amostra na etapa entre 25 °C e 150 °C. Observa-se que este fluxo é quase constante para as duas taxas.

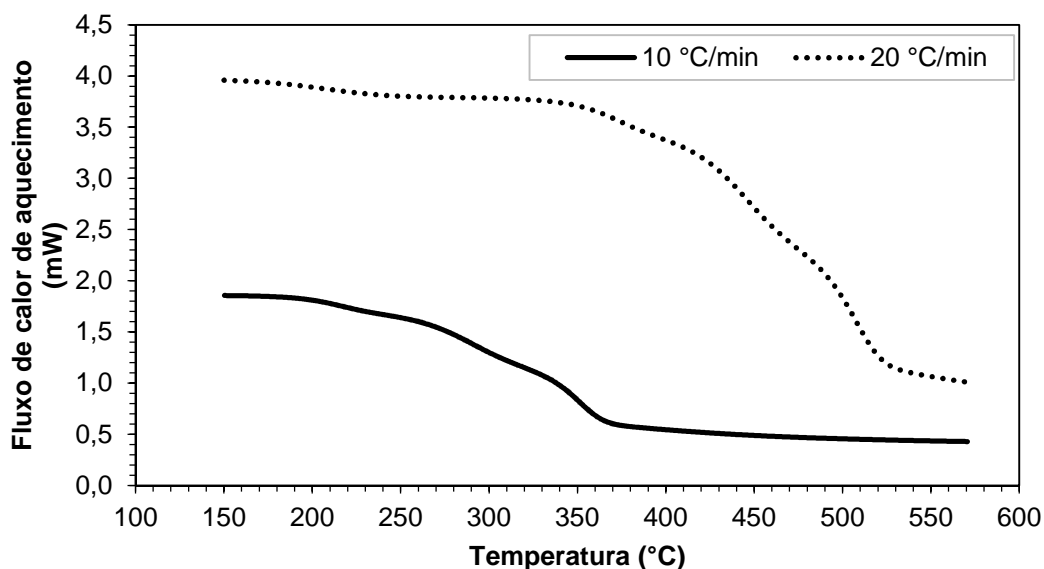
Figura 4.17 Curva de fluxo de calor de aquecimento da cana energia entre 25°C a 150°C para duas taxas de aquecimento



Em contrapartida, na Figura 4.16 apresentam-se os resultados do calor de aquecimento da biomassa na etapa de decomposição térmica. Para temperaturas acima de 150°C, a amostra precisou de um maior fluxo de calor para seu aquecimento na taxa de aquecimento de 20

°C/min em relação à taxa de 10 °C/min. Isso pode ser devido a necessidade da amostra precisar de uma maior energia para se decompor em um menor tempo de reação.

Figura 4.18 Curva de fluxo de calor de aquecimento na etapa de decomposição térmica (150-600°C) para duas taxas de aquecimento



#### 4.6.3 Análise do fluxo de calor de vaporização e de reação

A Figura 4.19 mostra o fluxo de calor referente ao estado de evaporação da água obtido pelas Equações 2.9, 2.10, 2.11, onde se apresenta o efeito endotérmico característico por valores negativos do fluxo. Um comparativo entre duas taxas de aquecimento, observa-se que para a taxa de 20 °C/min é mais acentuado este efeito requerendo uma energia adicional ao processo, mesmo este sendo endotérmico.

A partir de 150 °C, quando se inicia o processo de decomposição térmica da biomassa, considera-se o fluxo de calor de reação (Equação 2.12), através do calor obtido experimentalmente pelo DSC (Figura 4.12) e o calor de aquecimento obtido pelas Equações 2.9, 2.10 e 2.11. A curva de fluxo de calor de reação para esta faixa de temperatura (150 °C-600 °C) apresenta-se na Figura 4.18.

Figura 4.19 Curva de fluxo de calor da vaporização da água da cana-energia para duas taxas de aquecimento

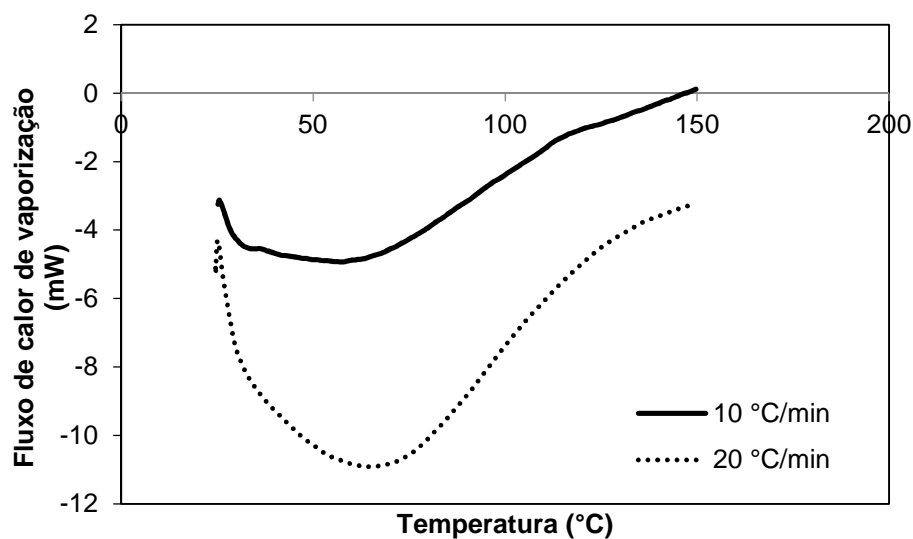
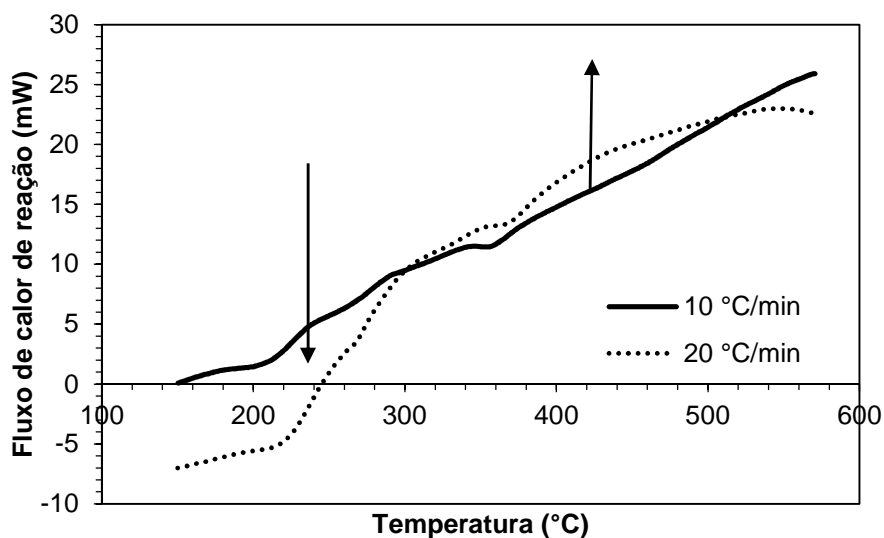


Figura 4.20 Curva de fluxo de calor de reação para duas taxas de aquecimento



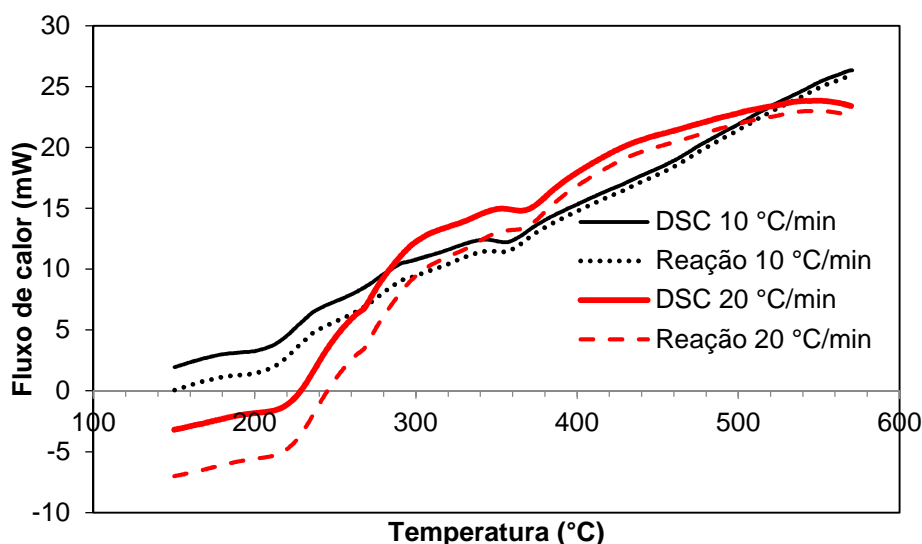
Entre 150 °C e 300 °C existe um comportamento mais endotérmico na taxa de aquecimento de 20 °C/min em relação à taxa de 10 °C/min, mas acima de 300 °C os comportamentos se assemelham apresentando uma leve diferença exotérmica para a taxa de aquecimento de 20 °C/min.



#### 4.6.4 Comparativo entre o fluxo de calor experimental (DSC) e os calculados do fluxo de calor de reação

Na Figura 4.21 apresenta-se um comparativo entre o fluxo de calor obtido pelo DSC e o fluxo de calor de reação calculado para temperaturas acima de 150°C. Observa-se que o efeito térmico é praticamente proveniente das reações do processo de pirólise. A diferença entre as duas curvas é referente ao calor de aquecimento.

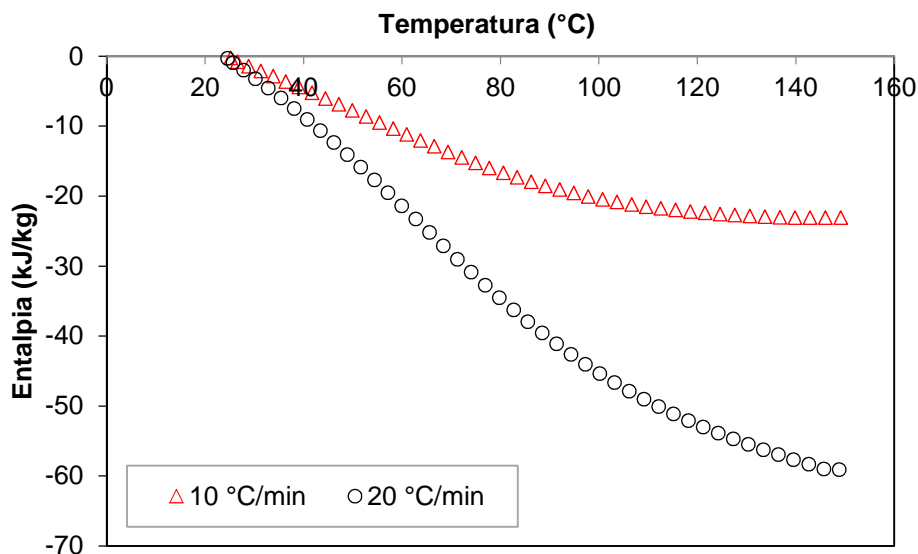
Figura 4.21 Comparativo entre as curvas de fluxo de calor e DSC para a taxa de aquecimento de 10 °C/min e 20 °C/min para o diâmetro de partícula de 246,4 µm



#### 4.6.5 Resultados de entalpia de vaporização e de reação de decomposição

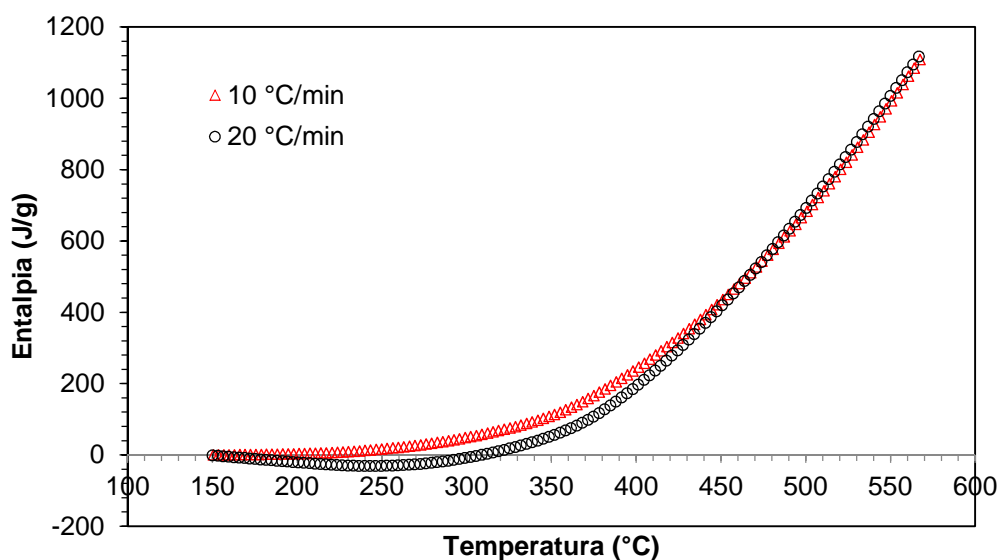
Com as curvas dos fluxos de calor referente a vaporização da água da biomassa (Figura 4.19), assim como a realização da integração numérica das mesmas (item 3.6.2), foi possível calcular suas entalpias (Equação 2.13) para a faixa de 25 °C-150 °C. Na Figura 4.22 apresenta-se a entalpia evolutiva a cada 5°C, caracterizando o comportamento endotérmico, sendo mais expressivo para a taxa de 20 °C/min, devido à biomassa estar submetida em condições de maior velocidade de reação. A entalpia global foi correspondente a -23,08 kJ/kg e -59,06 kJ/kg para as taxas de 10 °C/min e 20 °C/min, respectivamente. O valor negativo expressa somente o efeito endotérmico.

Figura 4.22 Entalpia de vaporização da água intrínseca do material



Num segundo momento, analisou-se a entalpia de reação de pirólise (Equação 2.13) a partir de 150 °C até aproximadamente 600 °C. Na Figura 4.23 apresenta-se a evolução desta propriedade em função da temperatura para as mesmas taxas de aquecimento acima citadas. Observa-se que para a taxa de aquecimento de 20 °C/min, entre as temperaturas de 150 °C e 312 °C, uma reação ainda endotérmica diferente àquela obtida para taxa de 10 °C/min. Isso demonstra que a amostra ainda está absorvendo calor necessário para iniciar a reação de decomposição efetiva.

Figura 4.23 Entalpia do processo de decomposição térmica da cana-energia



Estas diferenças caracterizam-se pelas reações existentes em cada taxa de aquecimento, como discutido no item 4.3.1. Apesar disso, a entalpia de reação de pirólise global foi bastante próxima (<1%), sendo equivalente a 1108,39 J/g e 1117,16 J/g para as taxas de 10 °C/min e 20 °C/min, respectivamente.

Na Tabela 4.11 apresentam-se os resultados das entalpias obtidos por vários autores para diferentes biomassas comparativo aos nossos dados referentes a entalpia de vaporização e de reação. Ressalta-se que os valores determinados partiram dos calores obtidos em diferentes equipamentos aplicando cadinho sem tampa.

Com relação a entalpia de vaporização, dentro dos trabalhos apresentados, os autores não discutiram este parâmetro. Todos os autores aplicação os cálculos para temperaturas acima de 100°C.

Os valores de entalpia de reação de decomposição térmica da pirólise da cana-energia obtidos no presente trabalho foram maiores em relação aos estudos de celulose, indicando que as reações dos outros componentes da biomassa (açúcares, hemicelulose e lignina) influenciaram no resultado final. Também foi observado que a entalpia encontrada foi maior do que para madeira de abeto e cardo de alcachofra, mas possui a mesma ordem de grandeza que para a casca de madeira de pinho e casca de arroz.

Comparando os métodos de integração numérica por intervalos de 5 dados (cada 2,5 °C) e a integração para a faixa completa (150 °C- 600 °C), os valores obtidos foram diferentes sendo para a taxa de aquecimento de 10 °C/min, as entalpias foram 1108,39 kJ/kg e 1044,65 kJ/kg (diferença de 5,8 %), respectivamente. Para a taxa de aquecimento de 20 °C/min obteve-se entalpias de 1117,16 kJ/kg e 1644,58 kJ/kg respectivamente, apresentando uma diferença de 47%. Essa diferença maior deve-se a presença dos comportamentos endotérmicos (entre 150 °C e 312 °C) e exotérmicos que fazem com que a área do trapézio inclua regiões que não estão presentes abaixo da curva do fluxo de calor. Com isso recomenda-se a aplicação do método de integração por intervalos menores.

Tabela 4.11 Comparativo de resultados de entalpia de reação de pirólise

Autor	Material	Equipamento	Taxa de aquecimento (°C/min)	Entalpia de vaporização da água (kJ/kg)	Entalpia de reação (kJ/kg)	Entalpia calculada para o intervalo completo (kJ/kg)
Stenseng <i>et al.</i> (2001)	Celulose (Fluka)	TGA/DSC Netzsch STA	40	-	450	-
Rath <i>et al.</i> (2003)	Madeira de abeto	DSC Mettler	10	-	363	-
Gomez <i>et al.</i> (2009)	Cardo de alcachofra	DSC Mettler	20	-	132,7	-
Chen <i>et al.</i> (2014)	Celulose	TGA/DSC Netzsch STA	10	-	426,3	-
	Casca de madeira de pinho			-	1135,02	-
	Casca de arroz			-	880,35	-
Presente trabalho	Cana-energia	TG/DSC Mettler	10	-23,08	1108,39	1044,65
			20	-59,06	1117,16	1644,58

## CONCLUSÕES

- Todos os modelos semi-teóricos utilizados para descrever as curvas de secagem experimentais ajustaram satisfatoriamente. Apesar disso, os modelos de dois termos (aproximação da difusão, modelos de dois termos e modelo de dois termos exponenciais) representaram fisicamente melhor o fenômeno estudado por serem provenientes da solução da segunda lei de Fick que descreve a difusividade;
- A energia de ativação e fator pré-exponencial da cinética de secagem foram 41,52 kJ/mol e 440,72 s<sup>-1</sup> respectivamente, calculados com o modelo logarítmico com um fator de correlação de 0,995. Estes valores representaram as condições mínimas que se deve garantir para começar o processo de secagem da cana-energia da espécie *Saccharum spontaneum* Linnaeus em cilindros de 1 cm de diâmetro e 5 cm de comprimento;
- O cálculo da energia de ativação com o modelo teórico da lei de Fick foi 6 % menor do que a calculada com os valores semi-teóricos, com isso, pode-se concluir quanto os modelos teóricos como os semiteóricos são aplicáveis para a descrição da cinética de secagem da cana-energia da espécie *Saccharum spontaneum* Linnaeus em cilindros de 1 cm de diâmetro e 5 cm de comprimento;
- A cana energia obteve poder calorífico superior de 17,3 MJ/kg (base seca), sendo menor da média registrada para bagaço de cana-de-açúcar (19,25 MJ/kg), mas encontra-se na faixa do poder calorífico das biomassas.
- Na análise imediata não existe uma diferença significativa nos teores de voláteis, cinzas e carbono fixo para os diferentes tamanhos de partícula estudados, por tanto a decomposição térmica não é influenciada por esta variável;
- Durante os processos de volatilização do material, não existiram diferenças significativas nos comportamentos para os três diâmetros (138,2, 246,4, 501,6 µm).
- A taxa de aquecimento foi a variável mais significativa das estudadas, já que o resíduo sólido final da decomposição é menor para as menores taxas de aquecimento indicando que quanto maior é o tempo de residência, múltiplas reações acontecem permitindo uma maior liberação de voláteis;
- Na DTG apresentaram-se quatro picos associados aos principais componentes da cana integral (açúcares, hemicelulose, celulose e lignina) cada um com uma faixa de decomposição definida;

- O modelo de reações paralelas independentes representou satisfatoriamente a cinética de reação da cana-energia para os quatro componentes principais considerados, obtendo um coeficiente de correlação maior que 0,987. As energias de ativação foram: 98,0-104,0 kJ/mol para açúcares, 102,0-117,6 kJ/mol para hemicelulose, 193,0-219,0 para celulose e 52,0-67,0 kJ/mol para a lignina;
- A entalpia obtida para o estado de vaporização foi de -23,08 kJ/kg e -59,06 indicando um estado endotérmico do processo para as taxas de aquecimento de 10 °C/min e 20 °C/min, respectivamente. A entalpia de reação de pirólise da cana-energia foi de 1108,39 J/g e 1117,16 J/g. para as taxas de aquecimento de 10 °C/min e 20 °C/min, respectivamente. Apesar da cana-energia possuir uma diferença nas entalpias de reação estes pode ser devido aos açúcares que contém a biomassa.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Utilizar outras espécies de cana-energia para comparar com os resultados obtidos neste trabalho;
- Realizar o estudo de cinética de secagem para temperaturas intermediárias as apresentadas neste estudo e mudar a geometria para analisar os efeitos na modelagem;
- Realizar este estudo mudando o tipo de atmosfera (ex: oxigênio, argônio) para o processo de decomposição térmica;
- Avaliar o efeito da condutividade térmica do material (ex: alumínio, alumina, platina) do porta-amostra para conhecer os efeitos na decomposição térmica da biomassa nas análises de TG e DSC;
- Estudar o calor específico usando equipamentos unicamente de calorimetria diferencial exploratória para aumentar a sensibilidade do teste, na faixa de temperatura entre 120 °C-200 °C, assim como analisar os efeitos do diâmetro da partícula neste parâmetro;
- Analisar os efeitos da radiação nos testes de fluxo de calor para o calculo da entalpia usando cadinhos com e sem tampa;
- Estudar os produtos da pirólise da cana-energia, visando seu aproveitamento como fontes combustíveis.
- Realizar a pirólise da cana-energia a uma escala maior, para comparar os resultados e estabelecer as diferenças existentes entre os processos, assim como estudar a viabilidade econômica do processo de pirólise de cana-energia integral.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIMAN, S.; STUBINGTON, J. F. The pyrolysis kinetics of bagasse at low heating rates. **Biomass & Bioenergy**, v. 5, p. 113-120, 1993.
- AKGUN, N. A.; DOYMAZ, I. Modelling of olive cake thin-layer drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 4, n. 68, p. 55-461, 2005.
- ANTAL, M. J.; VÁRHEGYI, G. Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 703-717, 1995.
- ASTM. **Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels E 871-72**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, v. DOI: 10.1520/E0871-82R06, 2006.
- ASTM. **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels E 872-82**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, v. DOI: 10.1520/E0871-82R06, 2006.
- ASTM. **Standard Test Method for Ash in Biomass E 1755-01**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, v. DOI: 10.1520/E1755-01R07, 2007.
- ASTM. **Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter**. West Conshohocken, PA, USA.: American Society for Testing and Materials, v. DOI: 10.1520/D0240-09, 2009.
- BABU, B. V.; CHAURASIA, A. S. Pyrolysis of biomass: improved models for simultaneous kinetics and transport of heat, mass and momentum. **Energy Conversion and Management**, v. 45, p. 1297-1327, 2004.
- BAMFORD, C. H.; CRANK, J.; MALAN, D. H. The combustion of wood. Part I. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 42, n. 2, p. 166-182, 1946.
- BARONI, E. D. G. Estudo cinético da pirólise do endocarpo de Tucumã (*Astrocaryum aculeatum* G. MEYER) para obtenção de biocombustíveis. In: \_\_\_\_\_. **Dissertação de mestrado**. Campinas: Unicamp, 2015.
- BONELLI, P. R.; BUONOMO, E. L.; CUKIERMAN, A. L. Pyrolysis of Sugarcane Bagasse and Co-pyrolysis with an Argentinean Subbituminous Coal. **Energy Sources**, v. 29, n. 8, p. 731-740, 2007.
- BRANCA, C.; GIUDICIANNI, P.; DI BLASI, C. GC/MS Characterization of Liquids Generated from Low-Temperature Pyrolysis of Wood. **American Chemical Society**, v. 42, n. 24, p. 3190-3202, 2003.



BRUNINI, O. **Ambientes climaticos e exploração da cana-de-açúcar**. Campinas: Instituto Agronomico, 2008.

CHEN, Q. et al. Investigation of heat of biomass pyrolysis and secondary reactions by simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry. **Fuel**, n. 134, p. 467-476, 2014.

CHEN, Z. et al. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 441-450, 2015.

COLLARD, F.-X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 38, p. 594-608, 2014.

CORTEZ, L. A.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas - SP - Brasil: Editora da Unicamp, 2008.

COUHERT, C.; COMMANDRE, J.-M.; SALVADOR, S. Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin? **Fuel**, v. 88, n. 3, p. 408-417, 2009.

DA COSTA-GOMES, J. M. **Caracterização física, secagem (Fritura de imersão e leito fixo) e Isoterma de desorção do bagaço de cana**. [S.l.]. 2008.

DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, n. 34, p. 47-90, 2008.

DOMINGUEZ, J. 2.51 - Drying. In: MOO-YOUNG, M. **Comprehensive Biotechnology (Second Edition)**. Burlington: Academic Press, 2011. p. 727-735.

DOYMAZ, I.; PALA, M. The thin-layer drying characteristics of corn. **Journal of Food Engineering**, v. 60, p. 125-130, 2003.

DOYMAZ, I. Drying behaviour of green beans. **Journal of Food Engineering**, v. 69, n. 2, p. 164-165, 2005.

DOYMAZ, I. Drying of green bean and okra under solar energy. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 17, n. 2, p. 199-205, 2011.

EL-SAYED, S. A.; MOSTAFA, M. E. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). **Energy Conversion and Management**, v. 85, p. 165-172, 2014.

EVANS, R. J.; MILNE, T. A. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. **Energy Fuels**, v. 1, n. 2, p. 123-137, 1987.

FAN, L. T. et al. A mathematical model for pyrolysis of a solid particle: Effects of the lewis number. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 55, n. 1, p. 47-53, 1977.

FARIAS, F. O. M.; TANNOUS, K. **Caracterização de biomassas brasileiras para fins de aproveitamento energético**. Campinas. 2012.

FLYNN, J. H. Temperature dependence of the rate of reaction in thermal analysis: the Arrhenius equation in condensed phase kinetics. **Journal of Thermal Analysis**, v. 36, p. 1579-1593, 1990.

GALWEY, A. K.; BROWN, M. Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified? **Thermochimica Acta**, v. 386, p. 91-98, 2002.

GARCIA-PEREZ, M. et al. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 80, n. 9, p. 1245-1258, 2001.

GOMEZ, C. et al. Influence of Secondary Reactions on the Heat of Pyrolysis of Biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 10222-10233, 2009.

GOMEZ-DE LA CRUZ, F. J. et al. Drying kinetics of olive stone: A valuable source of biomass obtained in the olive oil extraction. **Energy**, v. 75, p. 146-152, 2014.

HENDERSON, S.; PABIS, S. Grain drying theory. II. Temperature effects on drying coefficients. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 6, p. 169-74, 1961.

HIGUCHI, L. A.; RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Comparativo da cinética de deomposição térmica da palha de de cana-de-açúcar em atmosfera oxidante e inerte. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, v. 1, n. 3, junho 2015.

JALAN, R. K.; SRIVASTAVA, V. K. Studies on pyrolysis of a single biomass cylindrical pellet- kinetic and heat transfer effects. **Energy Conversion & Management**, n. 40, p. 467-494, 1999.

JANKOWSKY, I. P.; SANTOS, G. R. V. Drying behavior and permeability of Eucalyptus grandis Lumber. **Proceedings of the 14th International Drying Symposium**, p. 1385-1389, 2004.

KOCH, P. Specific heat of oven-dry spruce pine wood and bark. **Wood Science**, v. 1, n. 4, p. 203-214, 1969.

KOUFOPANOS, C. A.; LUCCHESI, A.; MASCHIO, G. Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 67, n. 1, p. 75-84, 1989.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**. 2. ed. Newton, MA - USA: Butterworth-Heinemann, 1991.

LASDON, L. S. et al. Design and testing of a generalized reduced gradient code for nonlinear programming. **ACM Transactions on Mathematical Software**, v. 4, n. 1, p. 34-50, 1978.

LENÇO, P. C. **Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar para geração de energia.** Campinas - SP: [s.n.], 2010.

LEWIS, W. The rate of drying of solids materials. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, p. 427-432, 1921.

LILEY, P. et al. Physical and Chemical Data. In: PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th ed. ed. New York: McGraw-Hill, 1999. Cap. Chapter 2.

LIU, Q. et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 1, p. 170-177, 2008.

LOPEZ, A. et al. Thin layer drying behaviour of vegetable wastes from wholesale market. **Drying Technology**, v. 18, n. 4-5, p. 995-1006, 2000.

LOURENÇO, J. B. **Estudo das características fluidodinâmicas de mistura de madeira de eucalipto e do caroço do fruto de tucumã com inerte visando aplicação em processos de termoconversão.** Unicamp. Campinas. 2012.

LUGANO, W. et al. Thermal. Characterization of Tropical Biomass Feedstocks. **Energy. Conversion and Management**, v. 52, p. 191-198, 2011.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. The thinlayer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v. 29, p. 75-97, 1996.

MANYÀ, J.; ARAUZO, J. An alternative kinetic approach to describe the isothermal pyrolysis of micro-particles of sugar cane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, p. 549-561, 2008.

MANYÀ, J.; VELO, E.; PUIGJANER, L. Kinetics of biomass pyrolysis: A reformulated three-parallel-reactions model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 3, p. 434-441, 2003.

MARIN MESA, L. D. R. Estudo da pirólise de cana-de-açúcar integral. In: \_\_\_\_\_ **Dissertação de mestrado.** [S.l.]: Unicamp, 2011.

MATOS, R. B. D.; TANNOUS, K. Preparação e caracterização do bagaço da cana-de-açúcar. **XIX Jornadas de Jóvenes Investigadores AUGM**, Ciudad del Este, Octubre 2011.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Operaciones unitarias en ingeniería química.** Cuarta Edición. ed. Madrid: McGraw-Hill, 1991.

MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. **Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications.** First Edition. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

MENDELEEV, D. I. Sochineniya (Collection of Works). **Akad. Nauk SSSR**, Moscow, v. 15, 1949.

MIYANAMI, K. et al. A mathematical model for pyrolysis of a solid particle — effects of the heat of reaction. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 55, n. 3, p. 317-325, 1977.

MU, W. et al. Lignin Pyrolysis Components and Upgrading—Technology Review. **BioEnergy Research**, v. 6, n. 4, p. 1183-1204, 2013.

MUNIR, S. et al. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1413-1418, 2009.

NADHARI, W. N. A. W. et al. Drying kinetics of oil palm trunk waste in control atmosphere and open air convection drying. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 68, p. 14-20, 2014.

NALAN A. AKGUN, I. D. Modelling of olive cake thin-layer drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 68, n. 4, p. 455-461, 2005.

NARAYAN, R.; ANTAL, M. J. Thermal lag, fusion, and the compensation effect during biomass pyrolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 1711-1721, 1996.

NASCIMENTO, V. **Caracterização de biomassas Amazônicas-ouriço de castanha-do-Brasil, ouriço de sapucaia e caroço de fruto do Tucumã- visando sua utilização em processos de termoconversão**. Campinas. 2012.

NASSAR, M. M. Thermal analysis kinetics of bagasse and rice straw. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 20, p. 831-837, 1998.

NASSAR, M.; ASHOUR, E.; WAHID, S. Thermal characteristics of bagasse. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, n. 6, p. 885-890, 1996.

NAWINAZMI MAT, K. M. R. C. G. J. T. Prediction of Sugarcane Quality Parameters Using Visible-shortwave Near Infrared Spectroradiometer. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 2, p. 136-143, 2014.

NOOMHORM, A.; VERMA, L. R. Generalized single-layer rice drying models. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 29, n. 2, p. 587-591, 1986.

PAGE, G. E. **Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers**. Lafayette: Purdue University, 1949.

PARK, W. C.; ATREYA, A.; BAUM, H. R. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis. **Combustion and Flame**, v. 157, p. 481-494, 2010.

- PATWARDHAN, P. R. et al. Distinguishing primary and secondary reactions of cellulose pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 8, p. 5265-5269, 2011.
- PENG, Y.; WU, S. The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, n. 2, p. 134-139, 2010.
- PYLE, D. L.; ZAROR, C. A. Heat transfer and kinetics in the low temperature pyrolysis of solids. **Chemical Engineering Science**, v. 39, n. 1, p. 147-158, 1984.
- RATH, J. et al. Heat of wood pyrolysis. **Fuel**, v. 82, p. 81-91, 2003.
- REIN, P. **Cane Sugar Engineering**. Berlin: Verlag Dr. Albert Bartens KG, 2007.
- ROQUE-DIAZ, P. et al. Studies on thermal decomposition and combustion mechanism of bagasse under non-isothermal conditions. **Thermochimica Acta**, v. 93, p. 349-352, 1985.
- RUEDA-ORDOÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Estudo cinético da pirólise de biomassas mediante o método das reações paralelas independentes. **IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**, Serra Negra, SP Brasil, 2014.
- RUEDA-ORDOÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 136-144, 2015.
- SADHUKHAN, A. K.; GUPTA, P.; SAHA, R. K. Modelling of pyrolysis of large wood particles. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3134-3139, 2009.
- SANCHEZ, C. G. **Tecnologia da Gaseificação de biomassa**. Campinas - SP: Editora da Unicamp, 2010.
- SANTOS, K. G. et al. Sensitivity analysis applied to independent parallel reaction model for pyrolysis of bagasse. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 11, p. 1989-1996, 2012.
- SAXENA, R. C.; ADHIKARI, D. K.; GOYAL, H. B. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 167-178, 2009.
- SENADEERA, W. et al. Influence of shapes of selected vegetable materials on drying kinetics during fluidized bed drying. **Journal of Food Engineering**, v. 58, n. 3, p. 277-283, 2003.
- SHAFIZADEH, F. Pyrolytic reactions and products of biomass. In: OVEREND RP, M. T. M. L. **Fundamentals of Biomass Thermochemical Conversion**. London: Elsevier, 1985. p. 183-217.
- SHARAF-ELDEEN, Y. I.; BLAISDELL, J. L.; HAMDY, M. Y. Falling rate drying of fully exposed biological materials: A review of mathematical models. **ASAP**, n. 79-6622, 1979.

SHEN, D. K. et al. The pyrolytic degradation of the wood-derived lignin from pulping process. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 15, p. 6136-6146, 2010.

ŠIMKOVIC, I.; CSOMOROVÁ, K. Thermogravimetric analysis of agricultural residues: Oxygen effect and environmental impact. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 2, p. 1318-1322, 2006.

SOUZA, M. G. et al. Estudo da secagem da cana energia mediante modelos cinéticos e parâmetros da Lei de Arrhenius. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 2015.

STENGSEN, M.; JENSEN, A.; DAM-JOHANSEN, K. Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 58-59, p. 765-768, 2001.

SUN, L. et al. Kinetics modeling of dynamic pyrolysis of bagasse fibers. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1951-1958, 2011.

TANNOUS, K. **Tópicos de Engenharia de Processos**. Campinas - SP: [s.n.], 2013.

TANNOUS, K.; SILVA, F. D. S. Chapter 349. In: KHOSROW-POUR, M. **Encyclopedia of Information Science and Technology**. USA: Information Resources Management Association, 2015. p. 3568-3579.

TISCHER, I. Integración numérica. In: TISCHER, I. **Guías de curso de métodos numéricos**. Cali: Universidad del Valle, 2003.

TREYBAL, R. E. **Operaciones de transferencia de masa**. Ciudad de México: McGraw-Hill, v. 2da edición, 1988.

VAN DE VELDEN, M. et al. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, n. 35, p. 232-242, 2010.

VARHEGYI, G. et al. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugar cane bagasse. **Energy Fuels**, v. 3, p. 329-335, 1989.

VARHEGYI, G.; GRONLI, M.; DI BLASI, C. Effects of sample origin, extraction and hot water washing on the devolatilization kinetics of chestnut wood. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 2356-2367, 2004.

VYAVZOVKIN, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1-2, p. 1-19, 2011.

WHITE, J. E.; CATALLOB, W. J.; LEGENDREA, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, p. 1-33, 2011.

WONG SAK HOI, L. . M. B. S. Sugar cane plant fibres: Separation and characterisation. **Industrial Crops and Products**, v. 47, p. 1-12, 2013.

WORASUWANNARAK, N.; SONOBE, T.; TANTHAPANICHAK, W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 78, n. 2, p. 265-271, 2007.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

YAO, F. et al. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 1, p. 90-98, 2008.

YILDIZ, O.; ERTEKIN, S.; UZUNB, H. I. Mathematical modeling of thin layer solar drying of sultana grapes. **Energy**, v. 26, n. 5, p. 457-465, 2001.

ZHANG, X. et al. Study on biomass pyrolysis kinetics. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power—Transactions of the ASME**, v. 128, p. 493-496, 2006.

## APÊNDICE A

Tabela A1- Distribuição granulométrica e diâmetro de Sauter para o tamanho de 138,2µm

#Peneira	$d_{pe}$ (µm)	$\bar{d}p_i$ (µm)	1º ensaio			Repetição			Média (µm)	Desvio
			$m$ (g)	$xi$ (%)	$\bar{d}_p$ (µm)	$m$ (g)	$xi$ (%)	$\bar{d}_p$ (µm)		
<b>fundo</b>	< 53		0,0	0,0	145,6	0,0	0,0	130,9	138,2	10,4
<b>270</b>	53	64,0	0,1	4,2		0,2	5,5			
<b>200</b>	75	90,5	0,4	12,1		0,5	18,2			
<b>150</b>	106	128,0	1,2	37,6		1,2	42,3			
<b>100</b>	150	180,0	0,6	20,3		0,5	18,0			
<b>65</b>	210	253,5	0,6	20,8		0,3	11,6			
<b>48</b>	297		0,2	5,1		0,1	4,3			
<b>Peso final</b>		-	3,1	-	-	2,8	-	-	-	-



Tabela A2- Distribuição granulométrica e diâmetro de Sauter para o tamanho de 246,4µm

#Peneira	$d_{pe}$ (µm)	$\bar{d}p_i$ (µm)	1º ensaio			Repetição			Média (µm)	Desvio
			$m$ (g)	$xi$ (%)	$\bar{d}_p$ (µm)	$m$ (g)	$xi$ (%)	$\bar{d}_p$ (µm)		
<b>fundo</b>	< 106		0,0	1,5	241,9	0,0	1,0	250,8	246,4	6,3
<b>150</b>	106	128	0,2	5,6		0,1	3,9			
<b>100</b>	150	180	0,5	14,3		0,4	12,2			
<b>65</b>	210	253,5	2,1	64,4		2,0	65,2			
<b>48</b>	297	358,5	0,4	11,7		0,4	12,9			
<b>35</b>	420	510	0,1	1,7		0,1	3,9			
<b>28</b>	600		0,0	0,8		0,0	1,0			
<b>Peso final</b>			3,3			3,1				

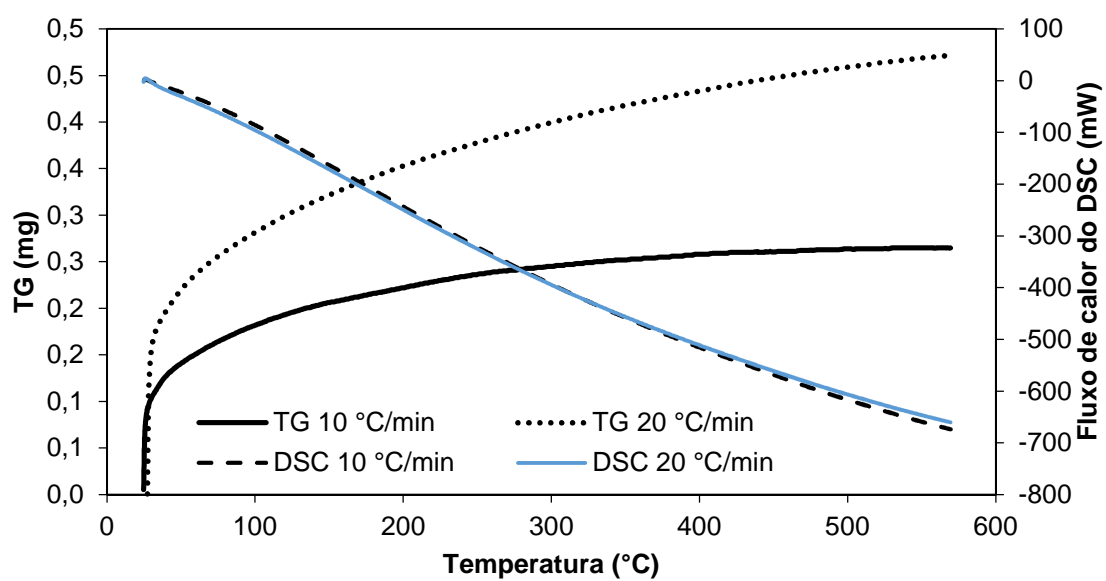
Tabela A3 – Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter para o tamanho de 501,6  $\mu\text{m}$

#Peneira	$d_{pe}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_{p_i}$ ( $\mu\text{m}$ )	1° ensaio			Repetição			Média ( $\mu\text{m}$ )	Desvio
			$m$ (g)	$xi$ (%)	$\bar{d}_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$m$ (g)	$xi$ (%)	$\bar{d}_p$ ( $\mu\text{m}$ )		
<b>fundo</b>	< 210		0,0	1,0	503,5	0,0	0,5	499,7	501,6	2,7
<b>65</b>	210	253,5	0,0	1,3		0,0	1,5			
<b>48</b>	297	358,5	0,2	6,3		0,2	7,0			
<b>35</b>	420	510,0	2,9	85,4		2,8	84,4			
<b>28</b>	600	725,0	0,2	6,0		0,2	6,5			
<b>20</b>	850	1015,0	0,0	0,0		0,0	0,0			
<b>14</b>	1180		0,0	0,0		0,0	0,0			
<b>Peso final</b>			3,4			3,3				

## APÊNDICE B

### APÊNDICE B.1 Linhas de base do porta-amostra de alumina no equipamento TG/DSC

Figura B.1 Curvas das linhas base para o porta-amostra de alumina para o equipamento TG/DSC



## APÊNDICE B.2 Curvas de fluxo de calor para a safira sintética – equipamento TG/DSC

Nas Figuras B.2 e B.3 são apresentadas as curvas de fluxo de calor para a safira sintética para as taxas de aquecimento de 10 °C/min e 20 °C/min, sendo a segunda Figura B.3 uma repetição dos dados experimentais. Como os comportamentos e a ordem de magnitude foram diferentes, estes resultados não foram considerados.

Figura B.2 Curva de fluxo de calor para a safira sintética em função da temperatura

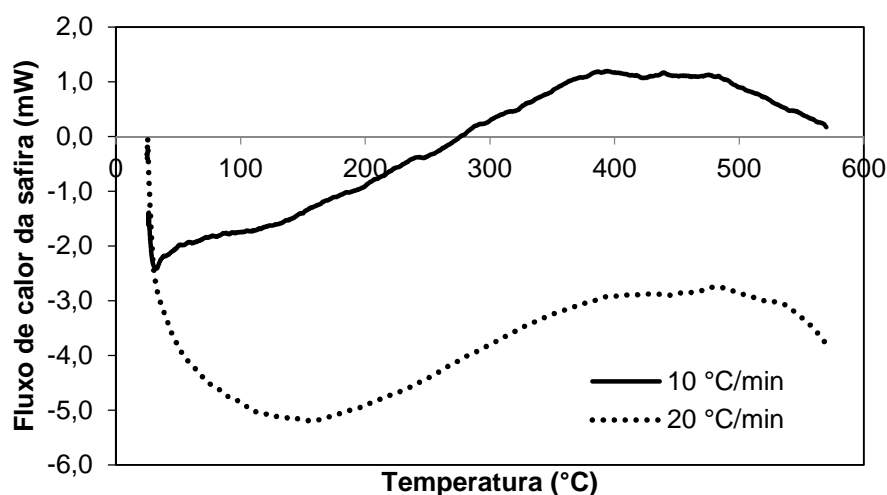
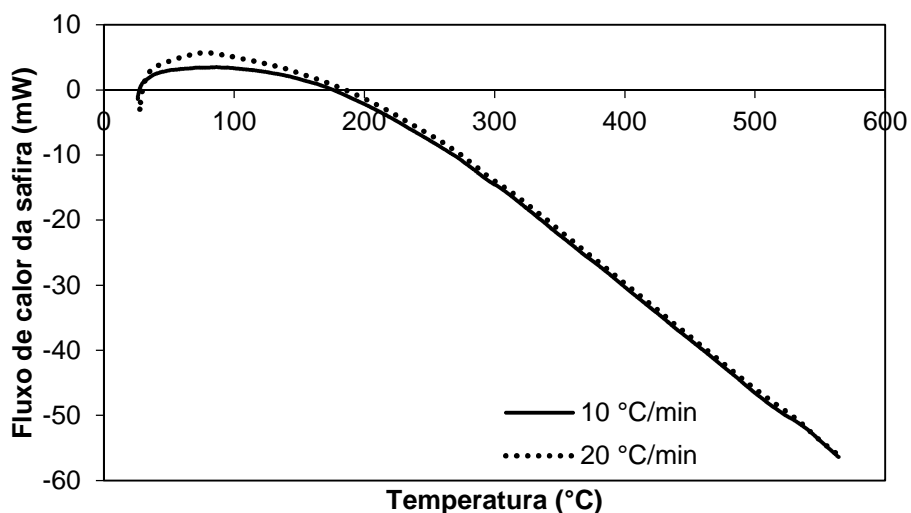


Figura B.3 Curva de fluxo de calor para a safira sintética em função da temperatura  
(repetição)



### APÊNDICE B.3 Cálculo do calor específico obtido do equipamento TG/DSC

Os resultados do calor específico da biomassa (Tabela B.1) foram determinados a partir da metodologia apresentada no item 3.5 através da diferença entre o fluxo de calor experimental (menos a linha de base) e da safira. Estes dados não foram usados nos cálculos pela baixa confiabilidade das linhas de referência da safira (Figura B.2 e B.3) e valores negativos do  $c_p$  calculados.

Tabela B.1 Resultados de calor específico da cana *Saccharum spontaneum* Linnaeus

Temperatura (°C)	cp (J/g°C)			
	10 °C/min	10 °C/min (repetição)	20 °C/min	20 °C/min (repetição)
106,77	0,04	-0,03	1,08	-1,11
116,75	-0,33	0,19	0,90	-1,03
126,71	-0,54	0,35	0,75	-0,97
136,77	-0,82	0,57	0,65	-0,97
146,79	-1,17	0,95	0,59	-1,08
156,74	-1,58	1,69	0,54	-1,30
166,76	-2,07	3,75	0,50	-1,74
176,57	-2,51	-50,04	0,45	-3,17
186,57	-2,92	-3,32	0,41	19,44
196,65	-3,30	-1,76	0,37	1,86
206,59	-4,33	-1,28	0,35	0,86

## APÊNDICE B.4 Curvas de TG, DTG e DSC obtidas no equipamento TG/DSC

Figura B.4 Fluxo de calor, TG e DTG em função da temperatura para a cana-energia, usando taxa de aquecimento 10 °C/min para o tamanho de partícula de 246,4 µm

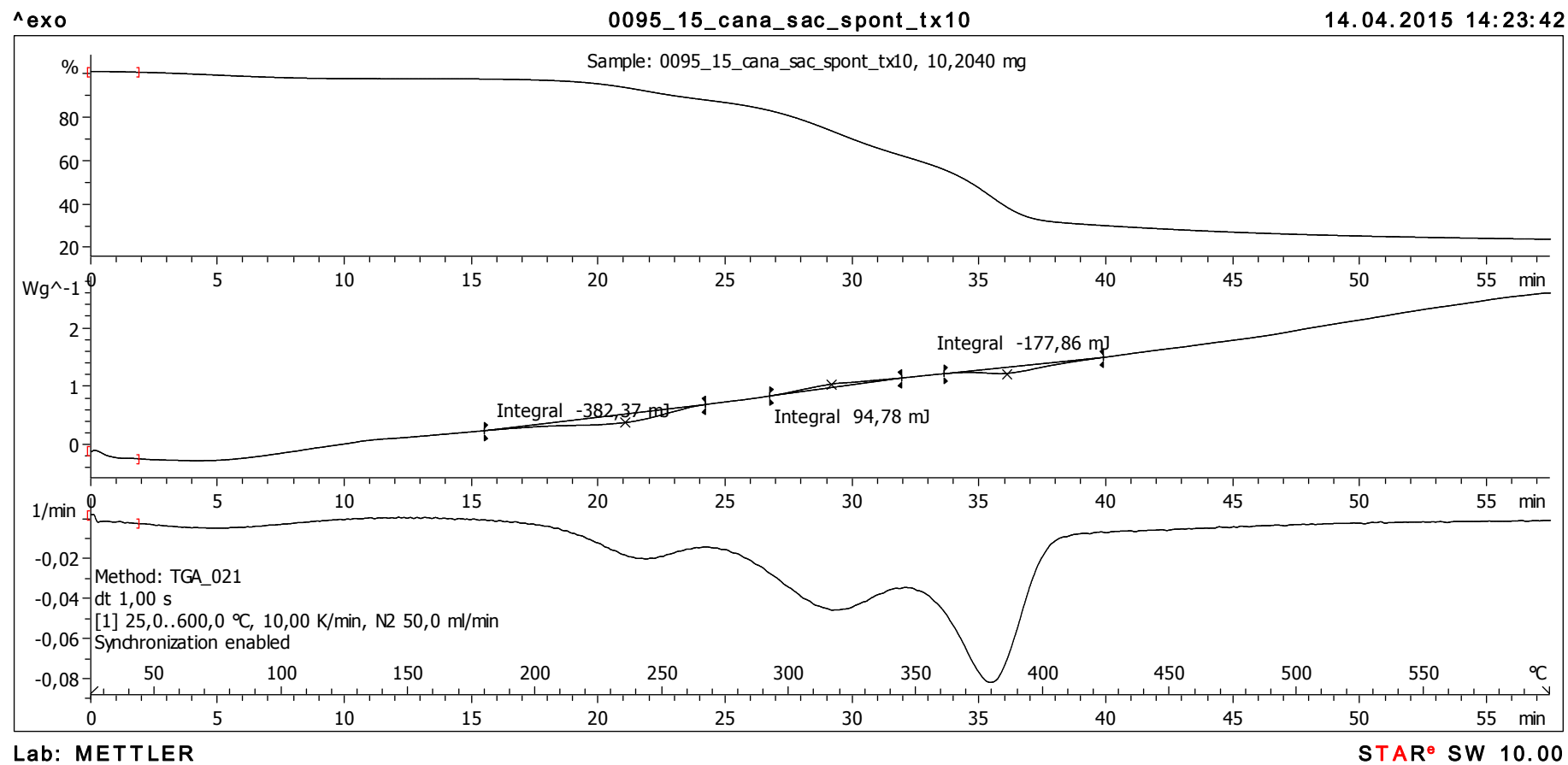
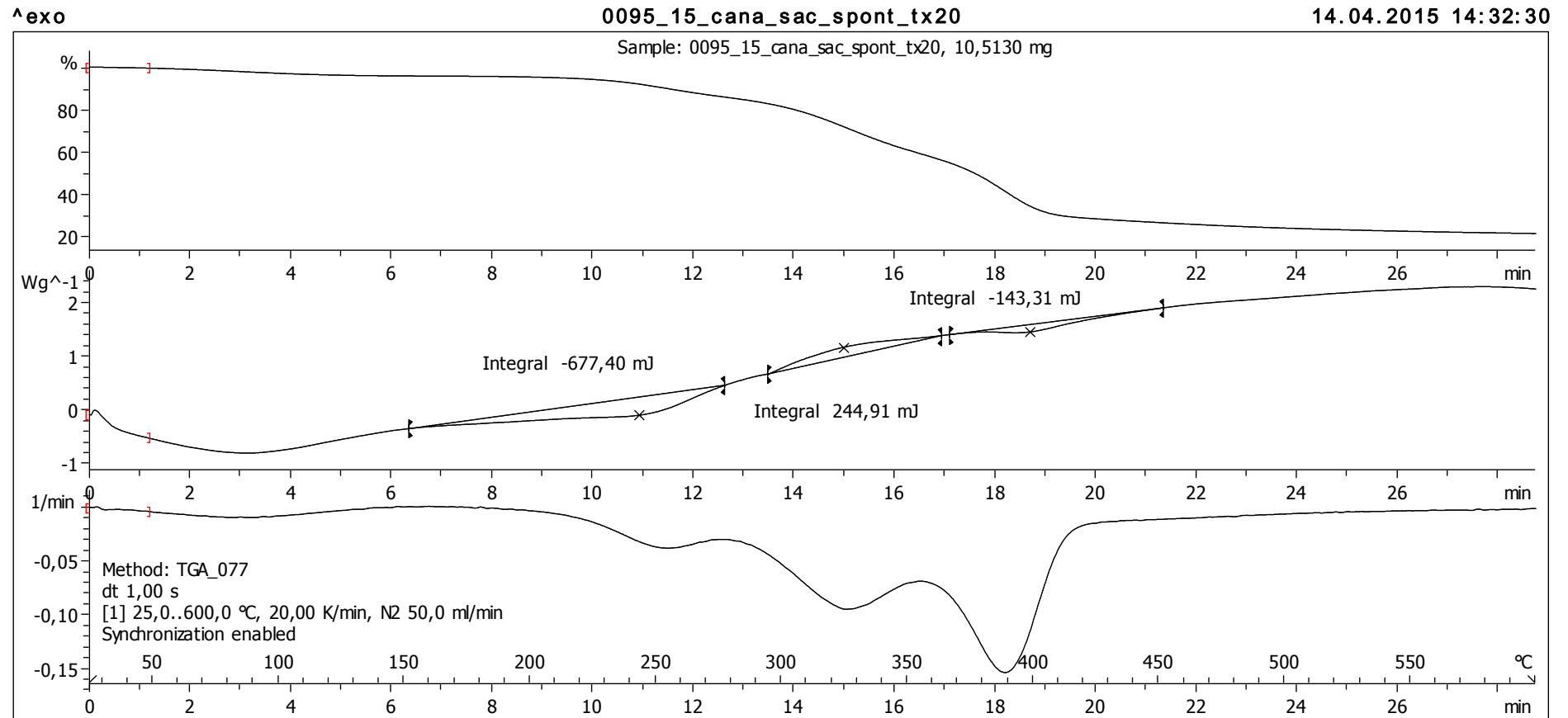


Figura B.5 Fluxo de calor, TG e DTG em função da temperatura para a cana-energia, usando taxa de aquecimento 20 °C/min para o tamanho de partícula de 246,4 µm



Lab: METTLER

STAR® SW 10.00